
NMR-Studien der molekularen Dynamik in ionischen Flüssigkeiten und Polymerelektrolyten

NMR studies of molecular dynamics in ionic liquids and polymer electrolytes

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Manuel Becher aus Neuwied

Tag der Einreichung: 19.11.2019, Tag der Prüfung: 16.12.2019

Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Michael Vogel

2. Gutachten: Prof. Thomas Blochowicz



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik
AG Vogel

NMR-Studien der
molekularen Dynamik in ionischen Flüssigkeiten und Polymerelektrolyten
NMR studies of molecular dynamics in ionic liquids and polymer electrolytes

Genehmigte Dissertation von Manuel Becher aus Neuwied

1. Gutachten: Prof. Michael Vogel
2. Gutachten: Prof. Thomas Blochowicz

Tag der Einreichung: 19.11.2019

Tag der Prüfung: 16.12.2019

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-113162

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/11316>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 19.11.2019

(Manuel Becher)




Kurzfassung

Glasbildende ionische Mischsysteme sind relevante Materialien in modernen Anwendungen der Energietechnik. Sie weisen neben der typischen Glasdynamik oft strukturelle Inhomogenitäten auf, welche sich direkt auf Eigenschaften wie die Ionenleitfähigkeit auswirken. Im Rahmen dieser Arbeit standen zwei Klassen dieser Systeme im Fokus: Polymerelektrolyte (PE) und Ionische Flüssigkeiten (IL). Im Falle der PE findet sich ein Leitfähigkeitsmaximum bei mittleren Salzkonzentrationen, solche Mischungen zeigen gleichzeitig Anzeichen von Mikrophasenseparation in salzreiche und salzarme Domänen. Die betrachteten IL zeigen eine ansteigende Heterogenität der molekularen Dynamik bei Vergrößerung ihrer Kationen, bis hin zur Aggregatsbildung der Kationen. Durch die Variation ihrer Zusammensetzung wurden die strukturellen Inhomogenitäten von PE und IL systematisch verändert. Der Einfluss dieser Inhomogenitäten auf die lokale und langreichweitige Bewegung wurde durch isotopensensitive Kernspinresonanzmessungen getrennt für die einzelnen Komponenten.

Für die PE konnte die lokale Dynamik der Polymersegmente und der Lithiumionen erstmals über FC-Messungen analysiert werden. Die Rousedynamik der Polymerkette blieb dabei unter Salzzugabe auf einer reduzierten Frequenzskala unverändert. Zudem wurde gezeigt, dass die Lithiumionen derart stark vom Polymer komplexiert sind, dass sie dessen inhärente Rousedynamik imitieren. Für die Mischungen mit mittlerer Salzkonzentration fanden sich bimodale Suszeptibilitäten der Segmentrelaxation, die einer Separation in schnelle und langsame Polymerdynamik zugeordnet wurden. Für alle Mischungen zeigten diffusive und lokale Dynamik sowohl für die Ionen als auch das Polymer die gleiche Temperaturabhängigkeit, Rotations- und Translationsdynamik sind gekoppelt. Insbesondere gilt diese Kopplung auch zwischen den Komponenten, die Lithiumionendiffusion und die Reorientationsdynamik der Polymersegmente erfüllen die Stokes-Einstein-Debye-Relation (SED-Relation) im gesamten Temperaturbereich. Im zweiten Teil der Dissertation wurde die Dynamik von Imidazol-basierten IL mit zwei verschiedenen Anionen untersucht und dabei die Kationgröße anhand einer Restgruppe variiert. Mittels FC-NMR konnte deren strukturelle Relaxation von internen Bewegungsfreiheitsgraden separiert werden, es ergaben sich moderate Unterschiede zwischen Kationen- und Anionendynamik. Ein Hinweis auf eine Aggregatsbildung der Kationen wurde in der lokalen Dynamik nicht beobachtet. Durch Teildeuterierung der Kationen einiger IL konnte mittels ^2H -SGR- und ^2H -STE-Experimente die mikroskopische Dynamik bis nahe dem Glasübergang abgebildet werden. Die Kationen reorientieren sich dabei isotrop über kleinwinklige Rotationssprünge. Messungen der diffusiven Bewegung mit SFG-NMR ermöglichten die Bestimmung kleiner Diffusionskoeffizienten. In Kombination mit den Ergebnissen der lokalen Dynamik konnte gezeigt werden, dass die SED-Relation für die Anionen unabhängig von der Größe der Kationen erfüllt ist. Für die Kationen kommt es für lange Restgruppen zum *breakdown* der SED-Relation. Dieser äußert sich, anders als für einkomponentige Glasbildner, durch ein Absinken des SED-Produkts, also einer relativen Verlangsamung der Diffusion. Ein entsprechendes Verhalten wurde vor dem Hintergrund von Kationaggregaten motiviert, die eine Barriere für die diffusive Bewegung darstellen.

Zusammenfassend werden unterschiedliche Kopplungsmechanismen in den zwei Modellsystemen vorgefunden. In PE führt die Komplexierung der Lithiumionen durch das Polymer zu



einer engen Korrelation der Dynamik beider Komponenten, in IL entkoppelt die Kationdiffusion von dessen Rotationsbewegung. Es wurde anhand dieser Systeme gezeigt, wie sich strukturelle Inhomogenitäten und Kopplungsmechanismen der einzelnen Komponenten in einer komplexen molekularen Dynamik äußern. Diese zu verstehen ist essentiell für das Design und die Optimierung von Materialien mit spezifischen Anwendungen.

Abstract

Glass-forming ionic mixtures are materials relevant for, e. g., modern energy applications. Besides typical dynamics of a glass former, they often show structural inhomogeneities, affecting crucial properties like ionic conductivity. Two classes of these mixtures are in the focus of the present work: polymer electrolytes (PE) and ionic liquids (IL). The PE studied here show a maximum in conductivity measurements for intermediate salt concentrations, which are at the same time prone to microphase separation. Ionic liquids show increasingly heterogeneous local dynamics with increasing cation size, up to the point of cation-cluster formation in the liquid bulk. Here, these inhomogeneities were studied systematically by varying the salt concentration in PE, or tuning the cation size in IL, respectively. Using isotope-sensitive nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), influences of these alterations on local and long-ranged dynamics were ascertained separately for each of the components (polymer, anions, cations).

In the case of PE, local segmental dynamics could be accessed by field-cycling (FC) NMR for the first time. The inherent Rouse dynamics of the polymer chains is not altered on addition of lithium salts on a reduced time scale. Moreover, lithium ions in the salt are complexed to the polymer backbone in such a way that due to the resulting coupling of dynamics they imitate the Rouse modes of the chains. Intermediate PE mixtures show bimodal segmental relaxation resulting in two contributions to the respective susceptibility representations. The two processes were attributed to salt-rich and salt-depleted domains in these samples. For all mixtures, diffusive and local dynamics show the same temperature dependence. Thus, rotational and translational motions are coupled. This coupling even holds when correlating the lithium-ion migration and segmental reorientation of the polymer via the Stokes-Einstein-Debye (SED) relation. The SED-product $D_{\text{li}} \cdot \tau_{\text{pol}}$ is constant for all studied temperatures. In the second part of the present work local relaxational processes of two IL were analyzed, both comprising the imidazole cation but different anions. For an IL containing TFSI-anions the size of the cation was varied systematically by stepwise increasing the length of an attached alkyl chain. In ^1H and ^{19}F FC experiments local cation and anion dynamics showed a similar slowdown with decreasing temperature, with only moderate differences between short and long alkyl chains. No signs of an aggregation of charge carriers were found. Additionally, ^2H spin-lattice relaxation and stimulated-echo experiments gave valuable insights into the isotropic rotational motions of the cations. Structural relaxation predominantly takes place via small-angle jumps. The combination of ^1H and ^2H experiments yielded correlation times of cation reorientation over eleven decades in time. Accessing the molecular diffusive motion by applying static field gradient NMR, small diffusion coefficients of cations and anions can be probed. In combination with the correlation times ascertained beforehand the anions of all measured IL fulfill the SED relation in a wide temperature range. In contrast, a breakdown of the said relation is found for the cation data if the alkyl-chain length is increased to six or more carbon atoms. Contrary to the increase of the SED product for such a breakdown in other glass formers, here the product showed a decrease upon cooling. This unusual behaviour was attributed to cation aggregates forming a barrier to long-range diffusion, while not affecting the local rotational processes.

To conclude, in this work diverse coupling mechanisms were found for both classes of ionic mixtures. In PE the complexation of lithium ions by the polymer backbone leads to a strong coupling of both dynamics, regardless of heterogeneous polymer motion in the samples with intermediate salt concentrations. In IL, translational and rotational motion of the cations decouple when structural inhomogeneities are increased. For both systems it was shown in detail how aforementioned structural effects and couplings on a molecular level result in complex microscopic and macroscopic dynamics. The understanding of these mechanisms is essential for designing new materials and optimizing attributes for specific applications.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	11
1.1	Polymerelektrolyte	13
1.2	Ionische Flüssigkeiten	16
2	Glasbildende Systeme	19
3	Polymerphysik	25
3.1	Grundlagen der Polymerphysik	25
3.2	Leitfähigkeit von Elektrolyten	28
4	NMR: Einführung und Theorie	31
4.1	Spins im Magnetfeld	31
4.2	Relaxation	34
4.2.1	Spin-Gitter-Relaxation	34
4.2.2	Spin-Spin-Relaxation	36
4.3	Wechselwirkungen	37
4.3.1	Chemische Verschiebung	37
4.3.2	Dipol-Dipol-Wechselwirkung	38
4.3.3	Quadrupolwechselwirkung	40
4.4	Korrelationsfunktion, spektrale Dichte und Relaxation	42
4.5	Modelle einiger Spektraldichten	45
4.6	NMR-Zugang zu Korrelationsfunktionen	49
4.6.1	Field-Cycling	49
4.6.2	^2H und ^7Li Stimulierte-Echo-Experimente	51
4.7	NMR-Spektren	54
4.8	Diffusion	59
4.8.1	Stokes-Einstein-Debye Gleichung	62
4.9	Pulsfolgen	64
5	Methoden	67
5.1	Depolarisierte Dynamische Lichtstreuung	67
5.2	Messungen im Festfeld	68
5.2.1	Anregung und Detektion des Signals	68
5.2.2	Instrumentelle Parameter	70
5.3	Diffusionsmessungen am statischen Feldgradienten	70
5.3.1	Aufbau	70
5.3.2	^1H und ^{19}F Messungen	72
5.3.3	Typische instrumentelle Parameter	73
5.3.4	Polymerdiffusion und dipolare Restkorrelationen	74

5.4	Field-Cycling	76
5.4.1	Funktions- und Messprinzip	76
5.4.2	FC1	79
5.4.3	Apparative Entwicklung und technische Daten	82
5.5	Suszeptibilitätsdarstellung in der NMR	86
6	Probenpräparation	101
6.1	Polymerelektrolyte	101
6.2	Ionische Flüssigkeiten	104
6.2.1	Selektive Deuterierung	105
7	Messungen und Resultate –	
	Polymerelektrolyte	109
7.1	Stand der Forschung	109
7.2	Langreichweitiger Transport	110
7.2.1	Selbstdiffusion der Komponenten von Polymerelektrolyten	111
7.2.2	Vergleich mit Leitfähigkeitsmessungen	114
7.3	Lokale Dynamik	116
7.3.1	Festfeld-SGR	116
7.3.2	Vergleich der Spektren	119
7.3.3	Field-Cycling	126
7.4	Kurz- und langreichweitige Ionendynamik	138
7.5	Vergleich der Lithiumionen- und Polymerdynamik	142
7.5.1	Zusammenfassung	144
8	Messungen und Resultate –	
	Ionische Flüssigkeiten	147
8.1	Stand der Forschung	147
8.2	Lokale Dynamik der TFSI- und BF ₄ -Systeme	149
8.2.1	Spin-Gitter-Relaxation im Festfeld	149
8.2.2	Frequenzabhängige Messung der lokalen Dynamik	152
8.3	Reorientierungsdynamik teildeuterierter IL	158
8.3.1	Spektren	158
8.3.2	Spin-Gitter-Relaxation	160
8.3.3	Stimulierte-Echo-Messungen	162
8.4	Analyse der strukturellen Relaxation mit verschiedenen Methoden	169
8.4.1	Form von $J(\omega)$ in ¹ H- und ² H-NMR	173
8.5	Langreichweitige Diffusion der TFSI-Proben	175
8.6	SED-Relationen von Kationen und Anionen	177
8.7	Zusammenfassung	180
9	Fazit	183
A	Weitere Abbildungen	187
A.1	Probenpräparation	187
A.2	Polymerelektrolyte	188

A.3 Ionische Flüssigkeiten	190
Literatur	193
Abkürzungsverzeichnis	207
Abbildungsverzeichnis	209
Tabellenverzeichnis	215
Publikationen und Beiträge	217
Lebenslauf	219
Danksagung	221



1 Einführung

Erstarrt eine Flüssigkeit bei schneller Abkühlung, ohne dass ihr Zeit bleibt, eine Fernordnung auszubilden, spricht man von einem Glas. Gläser sind also amorphe Festkörper, die die Struktur einer Flüssigkeit behalten und nicht kristallisiert sind. Für jede Flüssigkeit ist die Kühlrate unterschiedlich, die zur Vermeidung der Kristallisation benötigt wird. Stabile Glasbildner sind Flüssigkeiten, die sich leicht unter den Schmelzpunkt unterkühlen lassen und auch nach langer Zeit als unterkühlte Flüssigkeit nicht kristallisieren. Die Eigenschaften eines Glases werden von seiner molekularen Struktur bestimmt. In vielen Bereichen unseres täglichen Lebens spielen glasbildende Materialien eine zentrale Rolle. Angefangen von anorganischen Gläsern wie Quarzglas als Baustoff, metallischen Gläsern in der Elektrotechnik, bis hin zu organischen Gläsern, zu denen die meisten Kunststoffe zählen, sind sie eine der am weitest verbreiteten Systemklassen. Obwohl der Glasübergang schon Gegenstand unzähliger Forschungsarbeiten war, gerade mit dem Aufkommen der industriellen Anwendung von Polymeren im 20. Jahrhundert, ist er bis zum heutigen Tag nicht vollständig verstanden. Viele Publikationen bedienen sich einkomponentiger Modellsysteme wie z. B. Glycerin, um Systematiken und Gesetzmäßigkeiten dieses Phänomens herauszuarbeiten.

Im Gegensatz dazu sind relevante Glasbildner für moderne Anwendungen oft komplexe Mischsysteme, die einer Reihe von Anforderungen genügen müssen. Beispiele sind Polymer-Weichmacher-Systeme, in denen gleichzeitig große (Polymere) und im Vergleich dazu kleine Moleküle (Weichmacher) die Dynamik bestimmen, sowie Öl- oder Lösungsmittelmischungen in der chemischen Industrie. In solchen Materialien können neben der Glasdynamik zusätzliche Phänomene eine wichtige Rolle spielen, wie dynamische Kopplungen der einzelnen Komponenten sowie strukturelle Heterogenitäten durch Entmischung oder Klathratbildung. Mischsysteme sind daher zwar anwendungsrelevant, jedoch durch ihre Komplexität weit weniger im Detail verstanden als die erwähnten Modellsysteme.

Im Hinblick auf die immer größer werdende Bedeutung erneuerbarer Energien und dem steigenden Bedarf an entsprechenden Speichermedien werden in dieser Arbeit ionische glasbildende Mischsysteme untersucht, die jeweils Kationen und Anionen enthalten. Zwei wichtige Vertreter solcher Materialien sind Polymerelektrolyte (*polymer electrolytes*, PE) und Ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, IL). Beide sind Mischsysteme aus drei, bzw. zwei Komponenten, die unter anderem in der Energietechnik Anwendung finden. So sind PE weit verbreitete Elektrolytmaterialien für die Batterien mobiler Endgeräte wie Smartphones und Laptops. Auch IL werden als Flüssigelektrolyte eingesetzt, und zeigen zusätzlich gleichzeitig für polare und unpolare Stoffe gute Lösungsmittleigenschaften. Aufgrund ihres geringen Dampfdrucks und entsprechend kleiner Volatilität werden sie auch als *green solvents* bezeichnet. In PE sowie IL finden sich prominente strukturelle Inhomogenitäten in der flüssigen Phase. Beide Stoffklassen sind somit ideale Modellsysteme, um für glasbildende Mischungen den Einfluss solcher Inhomogenitäten auf die molekulare Dynamik auf nano- und mesoskopischer Zeitskala zu studieren. Das Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen ist insbesondere deren Auswirkung auf anwendungsrelevante Größen wie den Ladungstransport zu analysieren.

Im Detail werden hier PE auf Basis von Polypropylenglykol (PPG) untersucht. Das amorphe Polymer ist in der Lage, Lithiumsalze zu dissoziieren und so Elektrolyte zu bilden. In diesen

wird für mittlere Salzkonzentrationen Mikrophasenseparation in salzreiche und salzarme Phasen gefunden, die eine stark heterogene Struktur der Polymermatrix verursacht. Die Mischungen mit mittlerem Salzgehalt zeigen eine erhöhte ionische Leitfähigkeit im Vergleich zu denen mit höherem oder niedrigerem Salzkonzentrationen. Für das Design leistungsfähiger Elektrolytmaterialien sind grundlegende Erkenntnisse über die Lithiumionendynamik und die Kopplung der Ionen an das Polymer von großer Wichtigkeit, um die Mobilität der Lithiumionen und damit die Leitfähigkeit zu erhöhen. In dieser Arbeit soll insbesondere die Rolle der strukturellen Heterogenitäten dieser Systeme im Zusammenspiel von Ionen- und Polymerdynamik auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen analysiert werden.

Als zweites Mischsystem werden IL aus der Imidazol-Familie untersucht. Sie gehören zu den am weitest verbreiteten IL im Anwendungsbereich und bestehen hier aus Imidazol-basierten organischen Kationen, kombiniert mit anorganischen Anionen. Diese Klasse von IL zeigt ebenfalls mikroskopische Heterogenitäten, die sich in der Ausbildung von polaren und unpolaren Domänen äußert. Für manche Vertreter können zudem supramolekulare Strukturen wie eine starke Schichtbildung an Grenzflächen oder Aggregatsbildung der Kationen beobachtet werden. Auch für diese Systeme beeinflussen solche Strukturen direkt die molekulare Dynamik und insbesondere die langreichweitige Diffusion der Kationen. In den folgenden Studien wird ausgenutzt, dass sich die Ausprägung der strukturellen Inhomogenitäten durch Variation der Kationen systematisch beeinflussen lässt, sodass grundlegende Einsichten in die Struktur-Dynamik-Beziehungen gewonnen werden können.

Ein Verständnis des Ladungstransports von mikroskopischen bis makroskopischen Längenskalen, sowie der Kopplungsmechanismen der involvierten Komponenten, ist für eine zukünftige Optimierung der Materialeigenschaften von oben genannten Systemen und, generell, für glasbildende Mischungen essentiell. Für entsprechende Untersuchungen bieten sowohl die PE als auch die IL durch ihre gute Unterkühlbarkeit ein großes dynamisches Zeitfenster. Als experimentelle Methode zum Studium der molekularen Dynamik ist die magnetische Kernspinresonanz (*nuclear magnetic resonance*, NMR) ideal geeignet. Aufgrund ihrer Isotopensensitivität kann die Dynamik aller Komponenten getrennt analysiert werden. Die große Bandbreite an verfügbaren NMR-Experimenten deckt einen weiten Bereich an zugänglichen Zeit- und Längenskalen ab. So kann einerseits die lokale Dynamik der Moleküle und andererseits ihre diffusive Bewegung untersucht werden. Das dynamische Fenster reicht dabei von der schnellen Bewegung in der Flüssigkeit bis hin zu glasartigem Erstarren. In der vorliegenden Arbeit sollen diese Möglichkeiten ausgenutzt und durch die Kombination mehrerer NMR-Experimente die Dynamik der einzelnen Komponenten von PE und IL gegenübergestellt werden. Vor dem Hintergrund der strukturellen Inhomogenitäten sollen deren Auswirkungen auf den Ladungstransport, sowie Kopplungsmechanismen der einzelnen Komponenten untereinander charakterisiert werden. Zusätzlich zur Analyse der Dynamik von PE und IL werden in dieser Arbeit grundlegende methodische Erkenntnisse zur Methode der Field-Cycling-Relaxometrie von glasbildenden Mischsystemen in einem weiten Temperaturbereich diskutiert.

1.1 Polymerelektrolyte

Elektrolytmaterialien sind im Allgemeinen Festkörper oder Flüssigkeiten, in denen Ionen dissoziiert sind, die sich bei angelegtem elektrischen Feld gerichtet bewegen können. Ein klassisches Elektrolyt in der Energietechnik wird in Batterien verwendet und dient als ionenleitende Verbindung zwischen Kathode und Anode. Die Anforderungen an ein solches Elektrolyt sind eine hohe Ionenleitfähigkeit, die Möglichkeit hoher Anzahlen von Lade- und Entladezyklen der Batterie und eine hohe Energiedichte. In konventionellen Batterien sind Lithium-basierte Elektrolytmaterialien heutzutage am weitesten verbreitet. Die Vorteile von Lithiumionen-Batterien gegenüber Batterien mit anderen Elektrolytmaterialien sind die hohe Energiedichte und eine hohe spezifische Energie [3, 4]. Dabei werden verschiedene Materialien eingesetzt, gängig sind Flüssigelektrolyte, in denen die Lithiumsalze wie LiPF_6 in einer organischen Flüssigkeit dissoziiert sind. Sie weisen eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit auf [1], haben jedoch eine geringere Energiedichte als Festkörperelektrolyte und sind leicht entzündlich, was zu Sicherheitsrisiken führt. Klassische Festkörperelektrolyte sind mechanisch zwar stabiler und nicht entzündlich, haben jedoch in der Regel eine kleinere Ionenleitfähigkeit und eine begrenzte Anzahl an Ladezyklen. Dabei ist die mangelhafte Kontaktierung zwischen Kathode, Anode und Elektrolyt bei Verwendung von Festkörperelektrolyten ein entscheidendes Hemmnis und führt zu Alterungsprozessen.

Einige der oben genannten Anforderungen an die Materialeigenschaften sind in Polymerelektrolyten (PE) vereint [5]. Diese bestehen grundlegend aus einem Polymer und einem darin gelösten Salz. Polymerelektrolyte sind leicht, mechanisch stabil, jedoch beliebig formbar und kontaktieren dementsprechend gut. Auch eine geringe Entzündbarkeit und eine zu Flüssigelektrolyten vergleichsweise hohe Energiedichte sind für viele PE gegeben. Anwendungsrelevante Leitfähigkeiten liegen oberhalb von 10^{-4} S/cm und werden schon von einigen PE erreicht bzw. übertroffen [1, 6]. Um diese zu erhöhen, sind viele moderne PE durch Zugabe von Nanokompositen oder durch spezielle Polymerstrukturen (Vernetzungen, rigide Polymerrückgrade mit amorphen Seitenketten [7]) versteift. Damit sind sie auch Festkörperelektrolyte im eigentlichen Sinne, weisen jedoch trotzdem hochleitende mobile Phasen auf. Einsatzgebiete von PE sind vorzugsweise mobile Endgeräte wie Laptops, sowie elektrische Automobile. Polymerelektrolyte sind also wirtschaftlich von großer Bedeutung, gerade mit einer fortschreitenden Umstellung auf erneuerbare Energien, und erfahren daher vermehrt ein einhergehendes wissenschaftliches Interesse.

Das verwendete Polymer muss folglich in der Lage sein, ein gegebenes Salz, typischerweise eine Alkaliverbindung, zu dissoziieren. Dabei muss das dissoziierte Kation jedoch möglichst mobil bleiben, um eine hohe Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten. Die ersten PE Systeme basierten auf einer Mischung von Polyethylenglykol (PEG) und einfachen Alkalisalzen wie Lithiumiodid und wurden 1975 von P. Wright in Pionierarbeiten untersucht [8]. Wright schlug als mikroskopischen Dissoziationsmechanismus die Koordination der Lithiumionen an dem Sauerstoffatom der Ethergruppen im Polymerrückgrat vor und fand erhöhte Leitfähigkeiten der PE bei Temperaturen, bei denen die kristalline Phase des Polymers verschwindet und in eine amorphe Phase übergeht. Diese Befunde wurden von M. Armand 1979 konkretisiert [9], indem er die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit derer von anderen Transportprozessen im Polymersystem zuordnen konnte. Damit bestand erstmals ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und der Mobilität des Polymers. Armand zog in seinen Arbeiten als Erster Polymer-Salz Mischungen als Elektrolytmaterial für Batterien in Betracht. Die darauf

folgenden zahlreichen Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Aufgabe, Ionentransportprozesse [10] in einer Polymermatrix zu verstehen und darauf aufbauend Systeme zu entwickeln, die eine für Anwendungen geeignete Ionenleitfähigkeit aufweisen¹. Die Verbindung von Polymerdynamik, Ionendynamik, Struktur der Polymermatrix und einhergehende Kopplungsmechanismen machen Polymer-Salz-Systeme zu einem höchst interessanten Forschungsobjekt aus Perspektive der Physik und der Chemie, in welches im Folgenden ein kurzer Einblick gegeben wird.

Nach den Pionierarbeiten von P. V. Wright und M. B. Armand fokussierten sich viele Forschungsarbeiten auf Mischungen von PEG und Lithiumsalzen [11–13]. Diese Systeme sind jedoch in der Regel teilkristallin und Messergebnisse jeder Art hängen damit von der thermischen Vorgeschichte der Probe ab. Ein prominentes Beispiel ist hier die elektrische Leitfähigkeit, die in den amorphen Phasen von PEG-Elektrolyten Größenordnungen höher ist als in den kristallinen [9, 14]. Aus diesem Grund etablierte sich zusätzlich das völlig amorphe PPG als Modellsystem zur Untersuchung molekularer Dynamik in PE. Allgemein ist die Struktur des Polymers und dessen Ordnung von grundlegender Bedeutung für alle PE [15–17]. Alternative Polymermatrizen, die nicht auf Polyethern basieren, werden in [18] dargestellt.

Bedingt durch den Einsatzbereich als Elektrolyt existiert eine große Anzahl an grundlegenden Forschungsarbeiten zu Transportprozessen und -mechanismen der Lithiumionen in der Polymermatrix. Systeme mit mittlerer Salzkonzentration weisen dabei eine erhöhte Leitfähigkeit auf, und zeigen gleichzeitig Mikrophasenseparation in salzarme und salzreiche Phasen [19, 20]. Es wird vermutet, dass diese strukturellen Heterogenitäten auf mikroskopischer Skala eng mit der erhöhten Leitfähigkeit verknüpft sind. Aufgrund der Anwendungsrelevanz sind diese mittleren Salzkonzentrationen, speziell die Separation in Mikrophasen, im Fokus vieler Veröffentlichungen, Ergebnisse werden kontrovers diskutiert [19–23]. Im Zuge dieser Arbeiten wurde die Dynamik der Lithiumionen, der Anionen sowie die des umgebenden Polymers durch eine Vielzahl experimenteller Methoden charakterisiert. Dazu zählen u. a. Leitfähigkeitsmessungen [16, 19, 23–26], dielektrische Spektroskopie (*broadband dielectric spectroscopy*, BDS) [20, 27–29], kalorimetrische Messungen (*differential scanning calorimetry*, DSC) [19, 22] und NMR [13, 30–37]. Zusätzlichen Erkenntnisgewinn liefern Molekulardynamiksimulationen, die auf mikroskopischer Ebene fundamentale Ion-Ion- und Ion-Polymer-Wechselwirkungen modellieren [38–41]. Ein detaillierter Überblick über den wissenschaftlichen Forschungsstand wird in Kap. 7 gegeben. Das entstandene Bild in der Literatur für PEG- und PPG-basierte Systeme zeigt Lithiumionen, die von Ethergruppen im Polymerrückgrad, also im Wesentlichen den Sauerstoffatomen, koordiniert werden. Salzkonzentrationen werden daher oft in Monomeren (Sauerstoffatomen) pro Lithiumion, O:Li, angegeben, bei Konzentrationen von 5-6:1 ist im Mittel jedes Polymersegment an der Koordination eines Ions beteiligt [22, 39]. Die Lithiumionen befinden sich nach dieser Anschauung in Polymertaschen und können nur den Platz wechseln, wenn sich die umgebenden Segmente umorientieren. Sie koppeln also stark an die Beweglichkeit des Polymers. Die entstehenden Formationen werden auch Kronenether-Komplexe genannt [38], eine Skizze eines Mischsystems ist in Abb. 1.1 dargestellt. Mögliche Arten der Bewegung eines Lithiumions sind lokale Sprünge, das Propagieren entlang eines Polymerrückgrats oder der Wechsel zu einem benachbarten Polymer [39]. Der Einfluss von typischer Polymerdynamik auf die Lithiumionen wurde in Simulationen erfasst [39, 42, 43], experimentell jedoch nicht im Detail behandelt.

¹ Eine ausführliche historische Übersicht der Forschung an PE findet sich in [11].

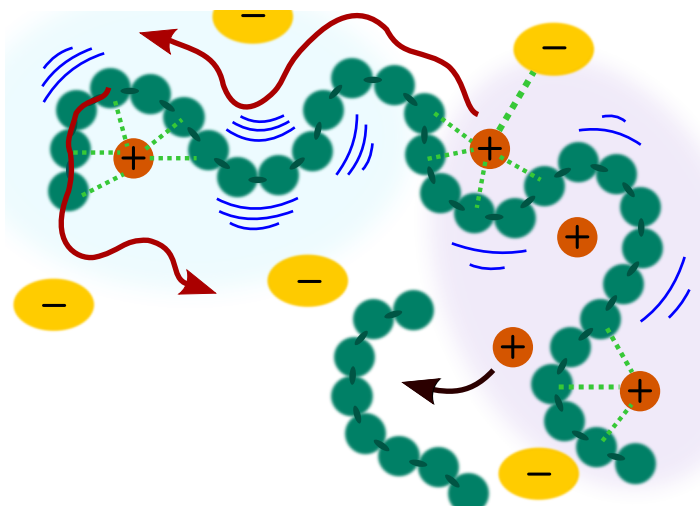


Abb. 1.1: Schaubild zu bekannten Formen der molekularen Bewegung in einem PE. Sowohl Polymer als auch Ionen zeigen Selbstdiffusion (roter Pfeil), das gebundene Lithium kann dabei entlang einer Kette diffundieren oder zwischen Ketten wechseln. Die lokale Segmentbewegung des Polymers (blaue Linien) kann je nach lokaler Salzkonzentration einzelner Mikrophasen (hellblaue und lila Flächen) langsam oder schnell sein. Lithiumionen können den Bindungsort mittels Sprungbewegung wechseln (schwarzer Pfeil). Durch polare Bindungen von Polymer und Kation sowie Kation und Anion (grün gestrichelt) sind die verschiedenen mikroskopischen Dynamiken gekoppelt.

Durch die Koordination eines Anions seitens der Lithiumionen kann die Kopplung an das Polymer auch auf die Anionen übertragen werden [38].

Ein Lithiumion ist genau dann mobil, wenn sich das Polymer schnell reorientieren kann. Kopplungen der Lithiumionen an die Polymersegmentbewegung bestimmen damit die Leitfähigkeit, die, wie bereits erwähnt, für Systeme mit mittlerer Salzkonzentration am höchsten ist. Eine Entkopplung der Lithiumdynamik von der Polymerkettenbewegung und damit eine erhoffte Leitfähigkeitserhöhung bei gegebenem Polymer wurde durch verschiedene Ansätze verfolgt [7, 44, 45]. Anwendungsrelevante PE sind daher zumeist Kompositmaterialien, deren Zusätze die Polymer-Ionen-Wechselwirkung abschwächen sollen.

Alles in Allem ergeben sich komplexe Systeme, deren drei Komponenten (Polymer, Lithiumion und Anion) dynamisch miteinander gekoppelt sind. Der mikroskopische Transportmechanismus in PE ist jedoch trotz der zahlreichen Literaturarbeiten noch nicht vollständig verstanden. Insbesondere die Auswirkung der Kopplung von Lithiumionen und Polymer, sowie der auftretenden strukturellen Heterogenitäten, auf lokale Dynamik und langreichweitigen Transport ist nicht umfassend charakterisiert.

In der vorliegenden Dissertation sollen diese Fragestellungen durch die Kombination verschiedener NMR-Experimente an den Modellsystemen einfacher amorpher PPG-Salz-Mischungen beleuchtet werden. Die verwendeten Experimente umfassen große Zeit- und Längenskalen, in denen molekulare Dynamik zugänglich ist. Durch die Isotopensensitivität der Methode lassen sich Polymer-, Anion- und Lithiumionendynamik getrennt voneinander charakterisieren. Der Ansatz soll über die Relation der Dynamik der verschiedenen

PE-Komponenten zur Klärung ihrer Kopplungsmechanismen untereinander und deren Auswirkung auf spezifische anwendungsrelevante Größen wie den Ladungstransport beitragen. Im Detail werden lokale Ionen- und Polymerdynamik in einem Zeitbereich von 10^{-11} s bis 10 s und langreichweitige Dynamik bis zu kleinen Diffusionskoeffizienten von 10^{-14} m²/s untersucht. Die Analyse eines einzelnen Satzes an Proben mit ⁷Li-, ¹H- und ¹⁹F-NMR der möglichen Bandbreite an Experimenten (Relaxometrie, Spektroskopie, Diffusometrie) gibt einen neuen Einblick in die molekulare Dynamik von PE. Insbesondere die Analyse der feldabhängigen Spin-Gitter-Relaxation mittels Field-Cycling-NMR wurde zum ersten mal für diese Systeme durchgeführt.

1.2 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, IL) sind molekulare Salze, die bei Temperaturen unter 100° C flüssig sind. In einem engeren Sinne werden diese Salze, sofern sie auch bei Raumtemperatur flüssig sind, als *room-temperature* IL (RTIL) bezeichnet. Eine IL besteht immer aus zwei verschiedenen Typen von Molekülen, einem Kation und einem Anion, beide sind Ladungsträger in der Flüssigkeit. Dabei ist in den meisten IL das Kation organischer und das Anion anorganischer Natur [46]. Generell wird zwischen protischen und aprotischen IL unterschieden, erstere verfügen über funktionelle Gruppen, die Protonen abspalten können (z. B. R-OH-Gruppen). Bei letzteren sind alle H-Atome fest gebunden und können nicht dissoziiert werden. Durch eine große Auswahl an kombinierbaren Kationen und Anionen lässt sich eine schier unbegrenzte Kombination an unterschiedlichen IL synthetisieren², die nach dem Baukastenprinzip auf verschiedenste Anwendungszwecke zugeschnitten werden können. Die große Bandbreite an verfügbaren IL und ihre variablen chemischen und physikalischen Eigenschaften führten zu einer großen Anzahl an Anwendungen und einhergehenden Forschungsarbeiten zu IL in den vergangenen Jahren.

Als erste IL im heutigen Sinne gilt das von P. Walden in 1914 synthetisierte Ethylammoniumnitrat [46] mit einem Schmelzpunkt von 12° C. Die Flüssigkeit wurde speziell für Leitfähigkeitsexperimente hergestellt und ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung [48–50]. Heutzutage werden IL u. a. als Katalysatoren, Lösungsmittel, Elektrolytmaterialien und zur CO₂-Abscheidung verwendet [2, 51–53]. Speziell als Lösungsmittel sind IL von hohem Interesse, da sie aufgrund ihres vernachlässigbaren Dampfdrucks kaum volatil sind, im Gegensatz zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln [54]. Der Ausstoß von volatilen Bestandteilen sorgt für einen Großteil der Umweltverschmutzung der chemischen Industrie [54]. Daher wird im Zusammenhang mit IL als Perspektivmaterialien auch oft von *Green Chemistry* gesprochen, was sich nicht auf die Umweltverträglichkeit der Flüssigkeiten selbst, sondern auf ihre Recyclingfähigkeit in chemischen Prozessen bezieht. Die erste entsprechende industrielle Anwendung einer IL überhaupt wurde 2003 von dem Chemieunternehmen BASF publik gemacht [55]³. Zudem gibt es bereits erste Anwendungen in der Energietechnik, beispielsweise als Elektrolyt in Batterien und in Solarzellen. Aus aktuellen Bestrebungen nach Versorgung und Speicherung von erneuerbaren Energien resultieren zahlreiche Veröffentlichungen, die

² In [47] wird die Anzahl an sinnvollen Kombinationen der bekannten Kationen und Anionen auf ca. 10^{18} geschätzt.

³ BASF stellte das BASIL (*biphasic acid scavenging using ionic liquids*) Verfahren vor, in dem mit 1-Methylimidazol die Säure HCl zu der IL [Hmim]Cl gebunden wurde. Diese kann abgeschieden und wiederverwertet werden.

IL als potentielle Elektrolyt- und Konversionsmaterialien untersuchen [2]. Dabei zeichnen sich IL gleichzeitig durch eine hohe ionische Leitfähigkeit, niedrige Entflammbarkeit, geringe Volatilität und thermische Stabilität aus, dies ist z. B. für moderne Elektrolytmaterialien essentiell.

Mit diesen Interessen gehen Bestrebungen einher, die mikroskopische Dynamik dieser Flüssigkeiten zu analysieren, um deren Verknüpfung mit oben genannten physikalischen Eigenschaften zu verstehen. Dabei spielt neben Wechselwirkungen herkömmlicher organischer Lösungsmittel (Wasserstoffbrückenbildung, Dipol-Dipol- und Van-der-Waals-Wechselwirkung) auch die Coulombwechselwirkung zwischen Kationen und Anionen eine Rolle, die zu Kopplungsphänomenen führt [46]. Viele Studien betrachten IL mittlerweile als Modellsysteme für die Erforschung von Ladungstransport und Glasdynamik [56–59]. Dynamikstudien erfolgten

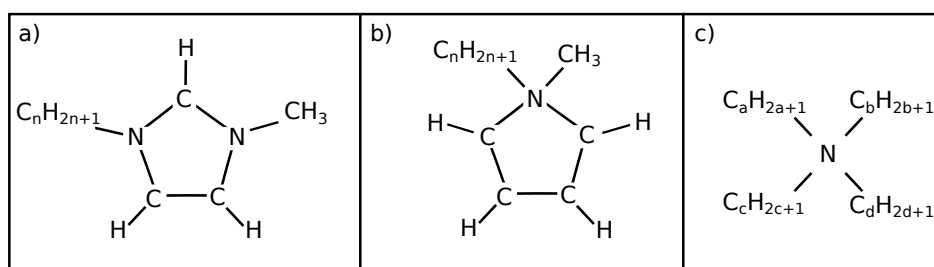


Abb. 1.2: Beispiele von Kationen der gängigsten IL. a) Imidazol-basiertes Kation, $C_n\text{mim}$, b) Pyridinium-basiertes Kation, $C_n\text{mpyr}$ und c) Ammonium-basiertes Kation. Die Indizes n und $a - d$ geben die Länge der Restgruppen an.

vornehmlich an zwei Typen von IL, deren Kationen auf einem Imidazol- oder Pyridiniumring aufbauen⁴ [46]. Des Weiteren sind auch quartäre Ammonium- oder Phosphorkationen von Interesse. Alle diese Kationen haben gemein, dass sie als molekulare Restgruppen (R_n) Alkylketten der Länge n enthalten können. In Abb. 1.2 sind Beispiele der erwähnten Kationen skizziert. Die dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften der IL lassen sich daher, bei festem Anion, über die Länge der Alkylkette variieren. Es treten u. a. Veränderungen in Schmelztemperatur, Viskosität, Dichte und Leitfähigkeit der betrachteten IL auf [60]. Um diese mit der mikroskopischen Struktur in Verbindung zu bringen, sind systematische Untersuchungen der Abhängigkeit dieser Größen von der Länge der Alkylketten nötig. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus dabei auf dem Verhalten der lokalen und langreichweitigen molekularen Dynamik unter Erhöhung dieser Kettenlänge.

Ein zusätzlicher freier Parameter in der Variation von IL ist die Wahl des Anions, die über einfache Ionen wie Cl^- , Br^- oder I^- bis hin zu komplexen Molekülen wie Triflaten (funktionelle Gruppen der Form CF_3SO_3-R) verfügbar sind. Fluorinierte Anionen befinden sich im Fokus vieler Dynamik- und Leitfähigkeitsstudien, da sie durch die stark gebundenen Fluorelektronen eine sehr niedrige Polarisierbarkeit aufweisen. Dadurch werden Van-der-Waals Wechselwirkungen in der IL reduziert und somit die Viskosität gesenkt [61]. Entsprechend steigt bei gegebenem Kation beispielsweise die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur an und die Glasübergangstemperatur der IL sinkt ab. Häufig verwendete Vertreter dieser Anionen sind Hexafluorophosphat (PF_6^-), Tetrafluorborat (BF_4^-) und Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TFSI) [61]. Die beiden letzteren Anionen wurden in der vorliegenden Dissertation zusammen mit 3- C_n -1-Methylimidazol als Kation untersucht. Die entsprechenden IL zeichnen

⁴ Diese sind auch gleichzeitig die in Anwendungen am weitest verbreitetsten IL [2, 46].

sich durch eine gute Unterkühlbarkeit und daher ein großes zugängliches Zeitfenster der Moleküldynamik aus. Außerdem bestehen zahlreiche Vorarbeiten zu dieser Klasse an IL, die sowohl lokale als auch langreichweitige Dynamik gemessen in verschiedensten Methoden umfassen, u. a. BDS, Lichtstreuung (LS) und NMR. Als prominente Eigenschaft zeigen die IL strukturelle und dynamische Heterogenitäten auf mikroskopischer Skala. Diese äußern sich in Phasenseparation von polaren und unpolaren Bereichen in der Flüssigkeit, bis hin zu Mizellenbildung der einzelnen Komponenten in Lösung [62, 63]. Bei Verlängerung der Kettenlänge der Alkylrestgruppen an den Kationen können diese strukturellen Heterogenitäten systematisch variiert werden. Bei hinreichend langen Alkylketten wird in IL eine Aggregation der Kationen gefunden [64, 65]. Entsprechende Aggregate sind bis weit über Raumtemperatur stabil. Fundamentale Kenntnisse über deren Einfluss auf anwendungsrelevante Größen wie den Ladungstransport sind von großem Interesse und noch ein offenes Forschungsfeld. All die genannten Eigenschaften sowie deren Anwendungsrelevanz machen IL zu interessanten und vielbeachteten Forschungsobjekten. Ein detaillierter Überblick über den wissenschaftlichen Forschungsstand wird in Kap. 8 gegeben.

Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der lokalen und langreichweitigen Dynamik der erwähnten IL mittels NMR-Experimenten. Die Anwendung von ^1H - und ^{19}F -Messungen ermöglicht die Trennung des Kationen- (^1H) und Anionenbeitrags (^{19}F) zur gesamten Dynamik. Bei der Untersuchung der molekularen Dynamik der jeweiligen Komponenten steht der Einfluss der Alkylkettenlänge des Kations im Vordergrund. Dazu soll die strukturelle Relaxation und langreichweitige Diffusion von Kationen und Anionen in einem möglichst großen Temperaturbereich zugänglich gemacht werden. In dieser Hinsicht bestehende NMR-Erkenntnisse aus Literaturarbeiten beruhen entweder auf der Annahme zu simpler Bewegungsmechanismen, bspw. monoexponentielle Korrelationszerfälle, oder widersprechen Ergebnissen anderer Methoden wie denen von Lichtstreu-Experimenten (vgl. Kap 8.1). Zudem werden meist punktuell einzelne IL, und nicht die Auswirkungen systematischer Änderungen des Kations untersucht. Diese Auswirkungen werden in der vorliegenden Arbeit anhand der Korrelation von lang- und kurzreichweitiger Dynamik diskutiert. Des Weiteren soll die Anwendbarkeit von frequenzabhängigen Relaxometrie-Studien zur Separation struktureller von molekülinterner Dynamik behandelt werden. Die Resultate werden durch ^2H -NMR-Messungen an teildeutierten IL bedeutend erweitert. Über die Kombination verschiedener NMR-Experimente (Festfeld- und Field-Cycling-Relaxometrie, Diffusometrie, Spektroskopie und Stimulierte-Echo-Messungen) entsteht ein Gesamtbild der molekularen Dynamik, welches einen großen Zeit- und Längenskalenbereich umfasst.

2 Glasbildende Systeme

Glasbildner sind Stoffe, die bei isobarer Abkühlung ohne Kristallisation von der flüssigen Phase in einen Festkörper übergehen können. Es entsteht ein amorpher Festkörper ohne Fernordnung. Die Struktur entspricht im Wesentlichen der der Flüssigkeit, ist jedoch eingefroren. Der Glasübergang ist kein thermodynamischer Phasenübergang, letzterer zeigt unstetige Ableitungen in thermodynamischen Größen wie der spezifischen Wärmekapazität oder dem spezifischen Volumen. Bei dem Glasübergangsphänomen finden keine solche Sprünge statt. Die Zeitskala der molekularen Dynamik und die Viskosität allerdings nehmen um ca. 15 Größenordnungen kontinuierlich zu, siehe Abb. 2.2.

Wird eine Flüssigkeit unter ihren Schmelzpunkt T_m gekühlt ohne zu kristallisieren, nennt man sie unterkühlt. Kristallisation kann durch hohe Kühlraten vermieden werden. Kann die unterkühlte Flüssigkeit ohne Kristallisation zu einer Temperatur kleiner T_g , der Glasübergangstemperatur, abgekühlt werden, spricht man von einem Glas, siehe Abb. 2.1. Die mikroskopische, amorphe Struktur der Flüssigkeit bleibt dabei erhalten, es bildet sich keine Fernordnung aus.

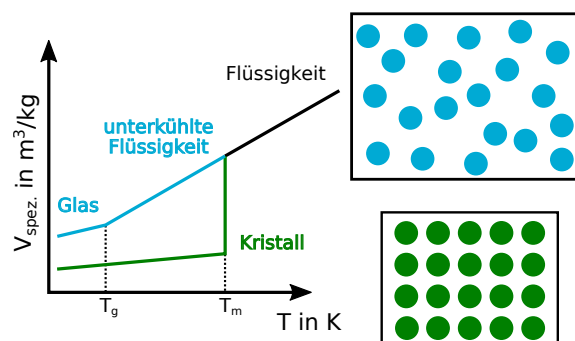


Abb. 2.1: Glasübergang einer Flüssigkeit, veranschaulicht anhand des spezifischen Volumens. Die Flüssigkeit kristallisiert nicht bei der Schmelztemperatur T_m und erstarrt bei der Glasübergangstemperatur T_g .

Eine unterkühlte Flüssigkeit befindet sich nicht in einem thermodynamisch stabilen Zustand, dieser ist bei $T < T_m$ der Kristall. Auch das Glas ist also nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht, gute Glasbildner kristallisieren jedoch trotzdem nicht. Die Glasübergangstemperatur T_g ist kühlratenabhängig, der Glasübergang wird daher dynamisch über eine feste Relaxationszeit von etwa 100 s oder über eine Viskosität von 10^{12} Pa·s der unterkühlten Flüssigkeit definiert, um den Wechsel der Flüssigkeit zum Festkörper festzulegen. Der Übergang von Flüssigkeiten in den Glaszustand ist nicht umfassend verstanden und es gibt keine allgemein anerkannte Theorie darüber. Das macht ihn nach Philip Warren Anderson zu "the dee-

pest and most interesting unsolved problem in solid state theory" [66]¹. Neben empirischen Modellen zur Beschreibung der Viskosität und der damit verknüpften Strukturrelaxation gibt es prominente Theorien zu unterkühlten Flüssigkeiten, von denen die Moden-Kopplungs-Theorie (mode-coupling theory, MCT) am weitesten verbreitet sein dürfte [67, 68].

Für Temperaturen unterhalb von T_m finden sich Eigenschaften, die universell für alle Glasbildner sind [69, 70]. So fallen die Korrelationsfunktionen der Strukturrelaxation von Glasbildnern in mindestens zwei Stufen ab. Eine Stufe resultiert aus mikroskopischer Dynamik auf sehr kleiner Zeitskala von einigen Pikosekunden, die der Vibrationsbewegung eines Moleküls im Käfig aus den umliegenden Molekülen zugeschrieben wird ("rattling in the cage"). Auf längerer Zeitskala fällt die Korrelationsfunktion durch strukturelle Bewegung aller Moleküle mit der Zeit τ_α ab (α -Prozess). Der Abfall erfolgt nicht mono- sondern gestreckt exponentiell, was die Unordnung der unterkühlten Flüssigkeit widerspiegelt und in einer Verteilung von τ_α begründet ist. Die Dynamik von unterkühlten Flüssigkeiten ist damit echt heterogen, was unter anderem durch multidimensionale NMR Experimente nachgewiesen werden kann [71, 72]. Auf Modelle zur Beschreibung dieser Verteilung von Korrelationszeiten wird in nachfolgenden Kapiteln näher eingegangen, für molekulare Flüssigkeiten ergibt sich häufig gute Übereinstimmung mit einer Cole-Davidson (CD) Verteilung [69, 72–74]. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten ist meist nicht Arrhenius-förmig, wie bei einfachen thermisch aktivierten Prozessen üblich, sondern lässt sich empirisch durch eine Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung beschreiben:

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_{\text{VFT}}}\right) \quad (2.1)$$

Hierbei ist T_{VFT} die Temperatur, bei der die Relaxationszeiten divergieren, τ_0 beschreibt das Hochtemperaturverhalten der Relaxation und B ist ein empirischer Parameter mit der Einheit einer Temperatur (bzw. Energie). Die VFT Gleichung zeigt jedoch Abweichungen von experimentellen Befunden sowohl bei sehr hohen ($T \gg T_g$), als auch bei sehr niedrigen Temperaturen ($T < T_g$) [75]. Die Abweichung der Relaxationszeiten von Glasbildnern von einem thermisch aktivierten Prozess kann durch die Fragilität m quantifiziert werden. Die Fragilität ist dabei ein Maß für die Krümmung des Temperaturverlaufs bei T_g [77] und über

$$m = \left[\frac{\delta \log(\tau(T))}{\delta(T_g/T)} \right]_{T=T_g} \quad (2.2)$$

definiert. Gilt die VFT Gleichung für das Relaxationsverhalten, so lässt sich m in

$$m = \log(e) \cdot \frac{BT_g}{(T_g - T_{\text{VFT}})^2} \quad (2.3)$$

und

¹ "[...] Whether it will help make better glass is questionable." P. W. Anderson ist Physik-Nobelpreisträger und verwendete das Zitat in Science Viewpoints - The Future.

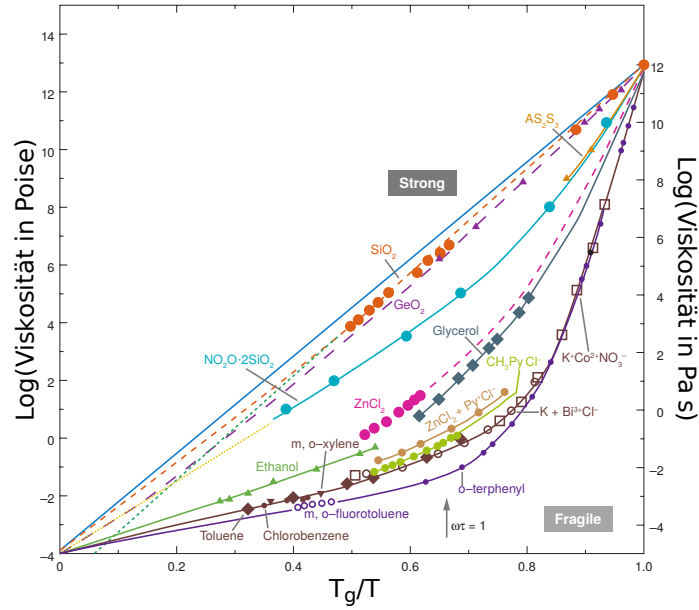


Abb. 2.2: Logarithmische Viskosität einiger Glasbildner, aufgetragen von hohen Temperaturen bis T_g über T_g/T (Angell-Plot). Die unterschiedlichen Fragilitäten äußern sich in der Krümmung des Temperaturverlaufs der Viskosität. Die Grafik wurde modifiziert aus [76] übernommen.

$$m = \kappa \cdot \left(1 + \kappa \frac{T_{VFT}}{B \cdot \log(e)} \right) \quad \text{mit} \quad \kappa = \log \left(\frac{\tau(T_g)}{\tau_0} \right) \quad (2.4)$$

umformen. Man spricht von einem starken (Arrhenius-förmig) oder fragilen (VFT-förmig) Glasbildner, siehe Abb. 2.2. Je größer die Abweichung von einem starken Verhalten, desto höher ist die Fragilität m und desto stärker ist die Verlangsamung der molekularen Dynamik nahe T_g . Die mikroskopischen Ursachen für unterschiedliche Fragilitäten bei Glasbildnern sind nicht vollständig verstanden [78], das starke Anwachsen der Viskosität zu T_g hin wird jedoch oft einer anwachsenden Kooperativität der molekularen Bewegung zugeschrieben. Eine Modifikation der VFT Funktion, die sowohl den Arrhenius-artigen Hochtemperaturbereich als auch ein Abknicken des Temperaturverlaufs bei niedrigen Temperaturen (langen Relaxationszeiten) beschreiben kann, wurde in [79] eingeführt. In der vorliegenden Arbeit reicht eine Anpassung mit der VFT Gleichung aus, da der jeweilige untersuchte Temperaturbereich zur Ermittlung von Relaxationszeiten stets oberhalb von T_g liegt.

Die Strukturrelaxation in Glasbildnern folgt häufig dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (*time-temperature-superposition*, TTS), d. h. deren Form in der Zeitdomäne, die sogenannte Korrelationsfunktion, ändert sich bei Änderung der Temperatur nicht [80, 81]. Eine Änderung in der Temperatur ist demnach äquivalent zu einer Änderung der Zeitskala. Analog gilt auch das Superpositionsprinzip in der Frequenzdomäne (FTS). Auf die TTS wird genauer in Kap. 5 eingegangen.

Zusätzlich zu Strukturrelaxation weisen Glasbildner häufig Sekundärprozesse auf, deren Temperaturabhängigkeit sich von der der Strukturrelaxation stark unterscheiden kann. Sekundärprozesse können unterschiedlichste Ursachen aufweisen, haben jedoch gemein, dass

sie bei hohen Frequenzen relaxationswirksam sind, also bei gleicher Temperatur eine kürzere Relaxationszeit besitzen als die Strukturrelaxation. Die entsprechende Korrelationsfunktion fällt dann bei Glasbildnern in drei Stufen ab. Ein Sekundärprozess, auch β -Prozess genannt, liegt zwischen den Abfällen der mikroskopischen Dynamik und der Strukturrelaxation. Namensgebend ist die Position im Frequenzspektrum der molekularen Dynamik: Hier schiebt erst der langsame Prozess in das experimentelle Fenster (α -Prozess), dann folgen schnellere Prozesse (β -, γ -, ...). Im Sinne dieser allgemeinen Definition wird auch in dieser Arbeit die Nomenklatur β -Prozess verwendet, obwohl diese historisch gesehen mit vielen unterschiedlichen Konzepten verbunden ist. Eine schematische Darstellung der spektralen Form eines typischen Glasbildners ist in Abb. 2.3 als Suszeptibilitätsdarstellung gezeigt (siehe auch Kap. 5).

Die physikalisch einfachste Form eines Sekundärprozesses ist die Reorientierung von Seitengruppen oder Mobilität innerhalb eines Moleküls, also eine intramolekulare Bewegung. Beispiele dafür sind u. a. eine Methylgruppenrotation oder Bewegung der Seitenkette eines

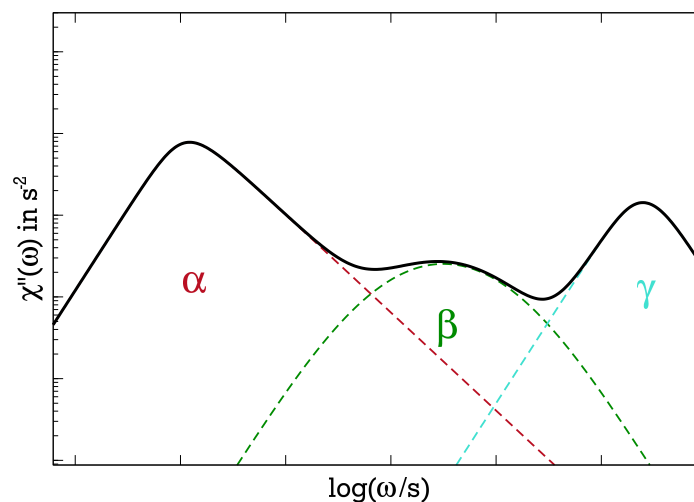


Abb. 2.3: Suszeptibilitätsdarstellung der Dynamik eines Glasbildners in der Frequenzdomäne. Gezeigt sind Strukturrelaxation (α -Prozess), Sekundärrelaxation (β -Prozess) und mikroskopische Dynamik (γ -Prozess). Für nähere Erläuterungen siehe Text.

Polymers [82]. Ende der 1960er Jahre stellte Martin Goldstein ein Energiebarrierenmodell zur Beschreibung von viskosen Flüssigkeiten auf, das eine Sekundärrelaxation als intrinsische Eigenschaft von Glasbildnern postuliert [83].

Dies wurde daraufhin von Goldstein und Johari experimentell mit Messungen an rigiden kleinen Molekülen bestätigt, die keine internen Freiheitsgrade aufweisen [84]. In dem Bild des sogenannten Johari-Goldstein- β -Prozesses (J-G-Prozess) entsteht dieser durch eine intermolekulare Wechselwirkung der unterkühlten Flüssigkeit, ist also auch für $T > T_g$ vorhanden und verschmilzt für hohe Temperaturen mit dem α -Prozess. Im Detail werden sogenannte "Islands of mobility" postuliert, also Regionen hoher Mobilität innerhalb einer langsamen Umgebung, die eine schnelle Relaxation bewirken. Dieses Modell eines Sekundärprozesses mit nur wenigen beteiligten Molekülen wurde von Johari in einer weit späteren Publikation noch bekräftigt [85]. Andererseits zeigen ^2H -NMR Messungen von Vogel et. al. eine kleinwinklige Bewegung nahezu aller Moleküle als Ursache für den langsamen β -Prozess auf

[86] ("Islands of rigidity"). Tiefergehende (NMR-)Analysen der Sekundärrelaxation finden sich in [87, 88]. Der in der MCT beschriebene β -Prozess [89] ist nicht identisch mit dem *langsameren* Johari-Goldstein- β -Prozess [87] und wird auch als *schneller* β -Prozess oder *mikroskopische Dynamik* bezeichnet (siehe Abb. 2.3).

Glasbildner lassen sich aufgrund der Form ihrer Suszeptibilität in frequenzabhängigen Messmethoden, z. B. Dielektrische Spektroskopie, Dynamische Lichtstreuung oder Field-Cycling-NMR, in zwei Kategorien einteilen [90]. Typ A Glasbildner wie Glyzerin zeigen kein ausgeprägtes Maximum eines Sekundärprozesses, der α -Prozess geht in ein Potenzgesetz zu hohen Frequenzen über (high frequency wing, HF-Wing). Typ B Glasbildner wie Toluol zeigen ein getrenntes zweites Maximum in der Suszeptibilität, das vor dem Peak der mikroskopischen Dynamik liegt. Der Sekundärprozess ist in der Regel symmetrisch auf einer log-Skala verbreitert und folgt mit seinen Relaxationszeiten bei $T < T_g$ einer thermisch aktivierten Bewegung [87]. Allerdings gibt es auch Hinweise darauf, dass der HF-Wing bei ausreichender thermischer Equilibrierung in ein getrenntes Maximum übergeht, was die Trennung in Typ A und Typ B Glasbildner aufweicht [91].



3 Polymerphysik

3.1 Grundlagen der Polymerphysik

Polymere sind Makromoleküle, die aus einer Aneinanderreihung mehrerer kovalent gebundener Wiederholeinheiten aufgebaut sind. Eine Wiederholeinheit wird Monomer genannt. Eine Kette solcher Monomere wird charakterisiert durch deren Anzahl n und dem Molekulargewicht der Kette M_w . Die Komplexität eines Polymers ist im Wesentlichen durch den Aufbau der Wiederholeinheit gegeben und reicht über einfache lineare Polymere wie Polyethylen zu verzweigten Polymeren wie Dendrimeren oder Polymernetzwerken wie Gummis [92, 93]. Polymere kommen häufig in der Natur vor, Beispiele sind Proteine und Nukleinsäuren.

Im einfachsten Fall einer frei verbundenen Kette werden Wechselwirkungen unter den Monomeren vernachlässigt und die Kette als frei beweglich angenommen. Alle n Monomere können frei rotieren und führen damit einen *random-walk* aus, auch Überschneidungen mit anderen Monomeren sind erlaubt. Bei einer konstanten Länge der Verbindungsvektoren $|\vec{a}_i| = a$ zwischen den Monomeren ergibt sich ein dreidimensionaler *random-walk* mit der Schrittzahl n und einer Schrittlänge a . Der End-zu-End-Vektor ist die Summe aller Verbindungsvektoren, dessen quadratisches Mittel ist über

$$\langle \vec{r}_{end}^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \vec{a}_i \cdot \sum_{j=1}^n \vec{a}_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \right\rangle = na^2 + \sum_{i \neq j}^n (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \quad (3.1)$$

definiert [94]. Für eine vollständig unkorrelierte Bewegung der einzelnen Verbindungsvektoren verschwinden die Kreuzterme $\sum a_i a_j$ und der End-zu-End-Abstand ist $\langle \vec{r}_{end}^2 \rangle = na^2$. Er gibt ein Maß für die Ausdehnung eines Polymers an. Dies gilt jedoch nur für lineare Polymere, nicht für verzweigte Polymere oder Netzwerke. Da alle Konfigurationen der freien Kette gleichwahrscheinlich sind, ist die mögliche Länge des End-zu-End-Vektors $|\vec{r}_{end}|$ für große n Gauß-verteilt [92, 93, 95]:

$$W(\vec{r}_{end}, n) = \left(\frac{3}{2\pi ns^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3\vec{r}_{end}^2}{2ns^2} \right). \quad (3.2)$$

Ein realistischeres Modell bezieht eine korrelierte Bewegung von benachbarten Monomeren in die Betrachtung ein, die zu einer Versteifung der Kette führt. Das Polymer wird daraufhin in Segmente unterteilt, die länger sind als die Reichweite der Korrelationen. Diese sogenannten Kuhn-Segmente reduzieren die Anzahl der frei beweglichen Verbindungsvektoren auf N und besitzen die Kuhn-Länge s . Ein Kuhnsches Segment kann mehrere Monomere enthalten, die einzelnen Segmente können um ihre Enden frei rotieren. Es liegt wiederum ein *random-walk* vor, in diesem Fall mit vergrößerter Schrittlänge s [94]. Die Stärke der Korrelationen wird für lange Ketten mit dem Faktor C_∞ parametrisiert:

$$C_{\infty} = \frac{\langle \vec{r}_{end}^2 \rangle}{na^2} = \frac{Ns^2}{na^2}. \quad (3.3)$$

Dabei wird C_{∞} als charakteristisches Verhältnis bezeichnet, es ist damit ein Maß für die Steifigkeit einer Kette [93]. Eine freie Kette liegt bei $C_{\infty} = 1$ vor.

Insbesondere das in dieser Arbeit verwendete PPG lässt sich als lineare Kette beschreiben. Steigt die Molmasse eines Polymers und damit seine Kettenlänge, kommt es zu Verschlaufungen der Polymerketten untereinander (*entanglement*). Die Übergangsmasse wird auch als Entanglementmasse bezeichnet. Im Falle von Polypropylenglykol liegt diese bei etwa 5000 g/mol [82], das verwendete Polymer liegt mit 4340 g/mol knapp darunter. Ausnahmen bilden die Experimente an langkettigem PPG, diese sind an entsprechender Stelle jedoch gesondert gekennzeichnet.

Die Dynamik von idealen linearen Ketten kann analytisch durch das Rouse Modell beschrieben werden, sofern sie kurzketzig genug sind um nicht zu verschlaufen. Dieses Modell geht von einfachen Grundannahmen aus: Einzelne Segmenteinheiten (Rouseeinheiten), die genug Monomere umfassen um eine gaußsche Statistik zu ermöglichen, werden als Massepunkte, deren Verbindungen als Federn der Länge s_R und Federkonstante $k = 3k_B T/s_R^2$ modelliert (*beads-springs* Modell). Jeder Massepunkt unterliegt Brownscher Molekularbewegung, die Bewegung ist also thermisch dominiert und Wechselwirkung unter den Kugeln (abgesehen von den Federkräften) sowie Volumenausschlusseffekte werden vernachlässigt. Die Federn sind daher entropischer Natur und bilden intramolekulare Kräfte entsprechend der Polymerelastizität ab. Die viskose Reibung der Kugeln untereinander wird durch einen Reibungskoeffizient ξ beschrieben. Ferner wirkt eine statische Kraft $\vec{f}_R(t)$, die intermolekulare Wechselwirkungen beinhaltet. Für die Bewegungsgleichung des Systems aus N_R Kugeln gilt für die n -te Rouseinheit

$$\xi \frac{\delta \vec{r}_n}{\delta t} = k(\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n) + k(\vec{r}_{n-1} - \vec{r}_n) + \vec{f}_n(t) \quad (3.4)$$

und für lange Ketten im Kontinuumsansatz

$$\xi \frac{\delta \vec{r}_n}{\delta t} = k \frac{\delta^2 \vec{r}_n}{\delta n^2} + \vec{f}_n(t). \quad (3.5)$$

Das Gleichungssystem aus Gl. (3.5) kann mittels Überführung in Fourierkomponenten gelöst werden:

$$\vec{r}_n = \vec{X}_0 + 2 \sum_{p=1}^{\infty} \vec{X}_p \cos\left(\frac{p\pi n}{N_R}\right) \quad \text{und} \quad \vec{X}_p = \frac{1}{N_R} \int_0^{N_R} \vec{r}_n \cos\left(\frac{p\pi n}{N_R}\right) dn \quad (3.6)$$

Die allgemeine Lösung für $\vec{X}_p(t)$ lautet dann

$$\vec{X}_p(t) = \frac{1}{2N_R \xi} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) \vec{f}_p(t') dt' \quad (3.7)$$

wobei \vec{X}_p die einzelnen Rousemoden und τ_p die entsprechenden Relaxationszeiten der Moden darstellen. Für eine endliche Anzahl von Kugeln im Modell ergibt sich für diese Relaxationszeiten nach [93, 96]

$$\tau_p = \frac{\xi s_R^2}{12k_B T} \cdot \sin^{-2}\left(\frac{p\pi}{2(N_R-1)}\right), \quad (3.8)$$

für den oben betrachteten Fall großer N_R vereinfacht sich der hintere Term zu $4N_R^2/(\pi p)^2$. Alle Relaxationszeiten τ_p lassen sich damit in Relation zur schnellsten Relaxationszeit τ_s ausdrücken:

$$\tau_s = \xi \frac{s_R^2}{3\pi^2 k_B T} \quad \text{und} \quad \tau_p = \tau_s \frac{N_R^2}{p^2}, \quad (3.9)$$

τ_s wird auch Segmentrelaxationszeit genannt. Im Allgemeinen wird bei Polymeren τ_s mit der Strukturrelaxation der glasartigen Dynamik identifiziert, siehe Kapitel 2, ist aber nicht immer exakt identisch [97, 98]. Die Relaxationszeit für $p = 1$ wird als Rousezeit τ_R bezeichnet [93, 96]. Aus Gleichung (3.7) lässt sich die Korrelationsfunktion für jede Rousemode herleiten:

$$\langle \vec{X}_p(0) \vec{X}_p(t) \rangle = \frac{N_R s_R^2}{2\pi^2 p^2} \cdot \exp\left[\frac{-t}{\tau_p}\right] \quad (3.10)$$

Die Dynamik des gesamten Polymers wird also durch die p Rousemoden charakterisiert. Anschaulich betrachtet man dabei für kleine p große Längenskalen, also die Bewegung der gesamten Kette, und für große p kleine Längenskalen, also Bewegungen innerhalb der Kette. Entsprechend ist man im Falle kleiner p bei langsamer Dynamik, und im Falle großer p bei schneller Dynamik des Polymers. Die schnellste Rousezeit ist die Segmentrelaxation, der Einfluss der gesamten Rousedynamik äußert sich daher auf der Niederfrequenzseite im Experiment. Dies gilt insbesondere für die Relaxation des End-zu-End-Vektors eines Polymers, die nach Gl. (3.9) von $\tau_R \propto N_R^2$ bestimmt ist. Für Polymere deren Dipolmomente sich entlang der Kette addieren (Typ A Polymere) ist die Relaxation des End-zu-End-Vektors als Normalmode in der dielektrischen Spektroskopie direkt messbar [82]. In Kapitel 7 wird der Einfluss der Rousedynamik auf die Polymerdynamik nochmals aufgegriffen und mit Hilfe von experimentellen Daten analysiert.

Die Dynamik langkettiger Polymere lässt sich nach dem Tube-Reptation Modell von M. Doi und S. Edwards [99] in verschiedene Bereiche unterteilen: Glasartige Dynamik, Rousedynamik, Bewegung in einschränkenden Polymerröhren (Reptation) und schließlich zu langen Zeiten der freien Schwerpunktsdiffusion, siehe Abb. 3.1. Für einen Großteil der Analysen zu PE sind die Bereiche III und IV nicht relevant, da die Entanglementmasse von PPG nicht

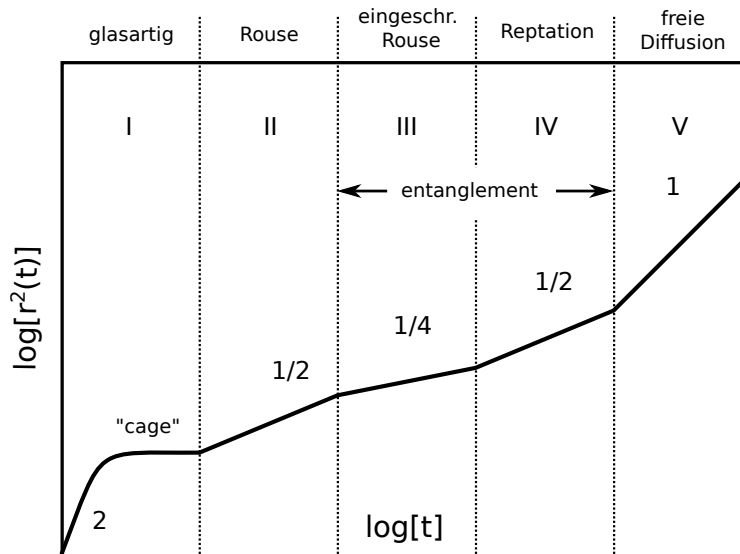


Abb. 3.1: Mean Square Displacement (MSD) einer Polymerschmelze doppeltlogarithmisch über die Zeit aufgetragen. Die Zeichnung ist an [95] angelehnt. Für Polymere unterhalb der Entanglementmasse entfallen die Bereiche der eingeschränkten Rouse-Bewegung und der Reptation. Die Zahlen geben die Steigungen der Zeitabhängigkeit in den jeweiligen Bereichen an.

erreicht wurde. Der experimentelle Nachweis aller Bereiche des Tube-Reptation Modells mittels NMR konnte erstmals in [97] erbracht werden.

3.2 Leitfähigkeit von Elektrolyten

Da die Transporteigenschaften der Lithiumionen in Lithium-PEs und der Ionen in ILs von zentraler Bedeutung für die Anwendung sind, mit Leitfähigkeitsmessungen jedoch nicht mikroskopisch verstanden werden können, ist es notwendig, die langreichweitige Dynamik der Ionen zu charakterisieren. Dies erfolgt in der vorliegenden Dissertation durch die Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten und deren Verknüpfung mit lokaler Dynamik. In diesem Abschnitt sollen Grundlagen der Leitfähigkeit in Elektrolytmaterialien, gängige Modelle des Ionentransports und deren Zusammenhang mit der ionischen Selbstdiffusion beschrieben werden. Zudem wird auf die Relevanz von Ionenclustern in PEs und ILs eingegangen.

Ein Salz als idealer Festkörper zeigt keine Ionenleitfähigkeit, da die Ionen fest in dem Kristallgitter gebunden sind. Diffusion von Ionen im Festkörper findet nur beim Auftreten von Fehlstellen im Gitter statt, die Ionen für einen Platzwechsel nutzen können. Typischerweise sind gut leitende Elektrolyte daher Mischsysteme, die entweder eine starke Störung in der Gitterstruktur aufweisen (z. B. Ionenkanäle), amorphe Phasen besitzen oder in flüssiger Phase vorliegen. In dieser Arbeit werden durch PPG-Salz-Gemische und ILs die beiden letzteren Fälle behandelt.

Im einfachsten Fall eines Salzes gelöst in einer Flüssigkeit werden Kation und Anion des Salzes getrennt, die Lösung bleibt aufgrund des Entropiegewinns stabil. Aufgrund der Ladung

von Kation und Anion kommt es zur Coulomb-Wechselwirkung zwischen beiden Ionenspezies:

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{q_1q_2}{r^2}. \quad (3.11)$$

Hier sind q_i die Ladungen der Ionen, r deren Abstand, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums. Das Lösungsmittel trennt die Ionenpaare und schirmt sie von gegenseitiger elektrostatischer Anziehung ab. Je höher dessen Dielektrizitätskonstante, desto besser sind die Ionen abgeschirmt. Die einhüllende Schicht aus Lösemittel wird auch *solvation shell* genannt. Ionen können daher allgemein in drei Zuständen vorliegen: ungepaarte abgeschirmte Ionen, getrennte Ionenpaare, die kein Elektron teilen, jedoch innerhalb einer solvation shell liegen und Kontaktpaare, die ionisch gebunden sind [100, 101]. Das jeweilige Auftreten hängt von der Struktur der Kationen und Anionen, dem Lösemittel und mikroskopisch vom jeweiligen Abstand der Ionen ab. Ionenpaare bilden sich, wenn ihr Abstand r eine gewisse Grenze unterschreitet, oft wird hierfür die Bjerrum-Länge l_b verwendet:

$$l_b = \frac{q_1q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}. \quad (3.12)$$

Die Bjerrum-Länge ist anschaulich der Abstand, bei dem thermische Fluktuationen gleich der Coulomb-Wechselwirkung sind. Bei zwei einfach geladenen Ionen gelöst in Wasser bei Raumtemperatur ist $l_b \approx 7 \text{ \AA}$. Unterhalb dieser Grenze liegen elektrisch neutrale Ionenpaare vor, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen [101].

Mikroskopisch wird die Leitfähigkeit über die Nernst-Einstein Gleichung beschrieben, die die jeweiligen Ladungsträgerdichten N_{\pm}/V , ihren Selbstdiffusionskoeffizient D_{\pm} sowie die Ladung $z_{\pm} \cdot e$ berücksichtigt:

$$\sigma_{NE} = \frac{e^2}{Vk_B T} (N_+ z_+^2 D_+ + N_- z_-^2 D_-). \quad (3.13)$$

Sowohl Anionen als auch Kationen tragen somit zur Leitfähigkeit bei, diese ist bedingt durch die jeweilige Diffusivität der Ladungsträger. In geeigneten NMR-Messungen ist der Selbstdiffusionskoeffizient von Kation sowie Anion direkt zugänglich (vgl. Kap. 5). Offensichtlich gilt Gl. (3.13) nur in idealen, stark verdünnten Systemen, in denen keine korrelierte Bewegung der Ionen vorliegt. Ionenpaare beispielsweise würden zwar laut (3.13) zu σ_{NE} beitragen, sind jedoch in Summe elektrisch neutral und tragen nicht zur gemessenen Leitfähigkeit bei. Eine hohe Ladungsträgerkonzentration ist andererseits theoretisch förderlich für die Leitfähigkeit, was wiederum Korrelationen wie Ionenpaarbildung begünstigt [102]. Ein mikroskopisches Verständnis für dieses Zusammenspiel ist nötig, um leistungsstarke Elektrolytmaterialien zu fertigen [40, 102]. Insbesondere Clusterbildung ist demnach von großer Relevanz für die reale Leitfähigkeit und wurde speziell in Polymerelektrolyten ausführlich untersucht [40, 103].

Experimentell werden solche Korrelationen unter den Ladungsträgern mit dem Haven-Verhältnis berücksichtigt. Es gibt im Wesentlichen das Verhältnis zwischen eigentlicher Beweglichkeit der Ionen und der in der Leitfähigkeit gemessenen wieder und kann über D_{selbst}/D_σ der einzelnen Ladungsträger bestimmt werden, wobei $D_{selbst} > D_\sigma$ gilt [104, 105], falls im Leitfähigkeitsexperiment reine Ionenleitfähigkeit gemessen wurde. Das Haven-Verhältnis lässt sich in Gl. (3.13) über

$$\sigma_{exp} = \frac{e^2}{Vk_B TH_R} (N_+ z_+^2 D_+ + N_- z_-^2 D_-) \quad (3.14)$$

berücksichtigen. Misst man σ_{exp} und D_\pm , beispielsweise mittels NMR, so kann H_R direkt bestimmt werden [105]. Ein weiterer Parameter zur Charakterisierung der Leitfähigkeit sind Transferkoeffizienten, die den Anteil der Kationen und Anionen am Ladungstransport angeben:

$$t_\pm = \frac{D_\pm}{D_+ + D_-} \quad (3.15)$$

Gerade für Lithium-Ionen Batterien ist ein hoher Transferkoeffizient wichtig, ein Anion dominierter Ladungstransport ist nicht erwünscht.

Schon in einfachen Wasser-Salz Mischungen ist die Dynamik der Ladungsträger und die des Lösemittels gekoppelt [106, 107]. Im Falle von ILs gibt es kein Lösemittel, allerdings koppeln Kationen und Anionen dadurch direkt durch Coulombwechselwirkung. In Polymerelektrolyten, die wie in dieser Arbeit betrachtet, die Kationen durch Ethersauerstoffe koordinieren, liegt zusätzlich eine Kopplung der Lithiumionen an die Polymerdynamik vor [39, 41, 43]. Durch die Etherbindungen an das Polymer stehen weniger freie Lithiumionen als Anionen zur Verfügung, Ionencluster sind daher unsymmetrisch verteilt mit einem Bias zu Anionclustern [40], was sogar zu negativen Transferkoeffizienten für die Kationen führen kann [40, 108].

Der Selbstdiffusionskoeffizient als zentrale Größe der obigen Gleichungen ist in der Feldgradienten-NMR direkt zugänglich, sowohl für die Kationen als auch für die Anionen. Eine Analyse desselben, speziell im Vergleich zu Leitfähigkeitsdaten in der Literatur, lässt folglich detaillierte Rückschlüsse auf den Ladungstransport in ionischen Systemen zu und soll im Laufe dieser Arbeit vorgenommen werden.

4 NMR: Einführung und Theorie

Dieses Kapitel soll in grundlegende NMR-Theorie und Teile ihrer praktischen Anwendung einführen und beinhaltet Teile der Struktur aus [109]. Die zugrundeliegende Literatur ist größtenteils in den Lehrbüchern [110–113] zu finden. An ausgewählten Stellen sind Quellen nochmals explizit aufgeführt.

Die magnetische Kernspinresonanz umfasst alle Methoden, die über Resonanzmessungen die Kernmagnetisierung analysieren. Sie beruhen auf der Wechselwirkung der magnetischen Momente von Atomkernen mit äußeren und lokalen (Magnet-)Feldern und den magnetischen Momenten untereinander, und messen daher den Kernparamagnetismus. Diese Wechselwirkungen erfordern Kerne mit einem Kernspin $I \neq 0$, die damit ein nichtverschwindendes magnetisches Moment aufweisen. Ein äußeres Magnetfeld verursacht eine Zeeman-Aufspaltung der Kernspinenergieniveaus. Durch geeignete Hochfrequenzeinstrahlung lassen sich Niveauübergänge anregen, was zu messbaren Resonanzeffekten in der Probe führt und auf die Magnetisierungsänderung rückschließen lässt. Die magnetischen Eigenschaften der Atomkerne dienen als intrinsische Sonden für Struktur und Dynamik auf molekularer Ebene in einer Probe.

4.1 Spins im Magnetfeld

Das magnetische Moment $\hat{\mu}$ eines Korns ist mit der intrinsischen quantenmechanischen Größe des Kernspins \hat{I} verknüpft:

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{I}, \quad (4.1)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor γ als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet wird. Legt man nun ein äußeres Magnetfeld mit der Flussdichte \vec{B}_0 an, so koppelt das magnetische Moment mit dem Magnetfeld und es kommt zur Aufspaltung der Kernspinenergieniveaus, dem Zeeman-Effekt. Dieser wird durch den Zeeman-Hamiltonoperator

$$\hat{H}_Z = -\hat{\mu} \vec{B}_0 \quad (4.2)$$

beschrieben, der die Energieeigenwerte

$$E_m = -m\gamma\hbar B_0 \quad (4.3)$$

besitzt. Die Quantenzahl m beschreibt anschaulich die möglichen Einstellungen von $\hat{\mu}$ zum äußeren Magnetfeld. Dieses soll im Folgenden ohne Beschränkung der Allgemeinheit als in z-Richtung orientiert, $\vec{B}_0 = B_0 \cdot \vec{e}_z$, angenommen werden. Der magnetische Grundzustand des Korns spaltet sich in $2I + 1$ Niveaus auf. Damit folgt beispielsweise für Kerne mit $I = \frac{1}{2}$, wie dem Proton, eine Aufspaltung in zwei Niveaus mit $m = \pm\frac{1}{2}$. Der Richtungsanteil in z-Richtung steht daher entweder parallel oder antiparallel zur Feldrichtung, was nach Gl. (4.3)

in unterschiedlichen Energieeigenwerten resultiert. Die beiden Zustände $|\frac{1}{2}\rangle$ und $|\frac{-1}{2}\rangle$ (oder auch $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$) spalten linear mit B_0 auf, die Energiedifferenz beider Zustände ist demnach

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \omega_0 \hbar, \quad (4.4)$$

mit der sogenannten Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma B_0$. Energetisch ist die Orientierung eines Kernspins in Feldrichtung günstiger als entgegengesetzt, sofern $\gamma > 0$ gilt, was für alle in dieser Arbeit betrachteten Kerne der Fall ist. Da im thermischen Gleichgewicht die relativen Besetzungszahlen eines Zustandes über den Boltzmann-Faktor von der Energie abhängig sind, stellt sich ein Besetzungsungleichgewicht und damit eine makroskopische Magnetisierung \vec{M} ein (ausführlich siehe [110]). Sie ist die Summe über alle magnetischen Momente $\vec{\mu}$ und damit in z-Richtung ausgerichtet. Diese makroskopische Magnetisierung ist im Experiment dann die Messgröße. Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus können durch Emission oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung der Energie ΔE hervorgerufen werden, analog zu Übergängen von Elektronenspinniveaus. Die Übergangsfrequenz ω_0 liegt dabei typischerweise im Radiowellenbereich (ca. 42,6 Megahertz Resonanzfrequenz für ^1H -Kerne bei einem Magnetfeld von einem Tesla). Der Unterschied zu einem Übergang von Elektronenspins liegt dabei im Wesentlichen in der Größe von $\vec{\mu}$ begründet und skaliert invers proportional mit dem Massenunterschied von Atomkern und Elektron, was in etwa drei Größenordnungen entspricht.

Klassisch betrachtet verhält sich ein zufällig orientiertes magnetisches Moment im äußeren Magnetfeld wie ein schwerer Kreisel, der um die Magnetfeldachse präzediert. Die Präzessionsfrequenz ist dabei die Larmorfrequenz ω_0 . Das entsprechende Drehmoment des Kreisels ist über

$$\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 \quad (4.5)$$

mit dem magnetischen Moment des Spins verknüpft. Zusammen mit dem zugehörigen Drehimpuls $\vec{J} = \frac{1}{\gamma} \vec{\mu}$ folgen mit der Beziehung $d\vec{J}/dt = \vec{D}$ die Bewegungsgleichungen der magnetischen Momente im Laborsystem:

$$\dot{\mu}_x = \gamma B_0 \mu_y \quad (4.6a)$$

$$\dot{\mu}_y = -\gamma B_0 \mu_x \quad (4.6b)$$

$$\dot{\mu}_z = 0. \quad (4.6c)$$

Die magnetischen Momente präzedieren im Laborsystem. Um Abweichungen aufgrund lokaler Felder zu berechnen, vereinfacht man die Bewegungsgleichungen durch eine Koordinatentransformation in ein rotierendes Koordinatensystem (RKS), siehe [114]. Es ergibt sich die Transformationsgleichung

$$\left\langle \frac{d\mu}{dt} \right\rangle_{\text{RKS}} = \Delta \vec{\omega} \times \vec{\mu}, \quad (4.7)$$

wobei $\Delta \omega = \omega_0 - \omega_{\text{rot}}$ ist. Hier wird der Vorteil der Transformation ersichtlich: Rotiert das RKS mit der Larmorfrequenz ω_0 , wird $\vec{\mu}$ stationär, da dessen zeitliche Ableitung verschwindet. Damit ist der Einfluss des äußeren Magnetfeldes auf $\vec{\mu}$ im RKS eliminiert.

Um Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus anzuregen, soll nun im Laborsystem senkrecht zu \vec{B}_0 ein zirkular polarisiertes Hochfrequenz-Wechselfeld $\vec{B}_1 = (B_1 \sin(\omega_{\text{HF}} t), B_1 \cos(\omega_{\text{HF}} t), 0)$,

0) angelegt werden. Im mit ω_{HF} rotierenden RKS ergibt sich mit dem äußeren Magnetfeld das effektive Feld

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 0 \\ B_1 \\ B_0 + \frac{\omega_{\text{HF}}}{\gamma} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

und die effektive Rotationsfrequenz

$$\vec{\omega}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_1 \\ \Delta\omega \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

wobei $\omega_1 = -\gamma B_1$ und $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{\text{HF}}$ gilt. Im Falle resonanter Einstrahlung mit $\omega_{\text{HF}} = \omega_0$ präzediert ein Kernspin also im RKS um ein konstantes Magnetfeld senkrecht zur z-Achse (hier nach Konstruktion die y-Achse). Die Bewegungsgleichungen im RKS für die gesamte Magnetisierung lauten damit:

$$\dot{M}_x = -\Delta\omega M_y + \omega_1 M_z \quad (4.10a)$$

$$\dot{M}_y = \Delta\omega M_x \quad (4.10b)$$

$$\dot{M}_z = -\omega_1 M_x, \quad (4.10c)$$

die Magnetisierung präzediert also um das effektive Magnetfeld, Relaxationseffekte sind nicht berücksichtigt. Dieses Verhalten wird genutzt, um die Orientierung von \vec{M} zu manipulieren. Eine einfache Herleitung dieser Bewegungsgleichungen findet sich in [115].

Im Experiment wird ein linear polarisiertes Wechselfeld $\vec{B}_1(\omega_{\text{HF}})$ mittels Solenoidspule eingestrahlt. Das lineare Feld lässt sich in eine Superposition zweier zirkular polarisierter Felder zerlegen, die in entgegengesetzte Richtungen rotieren. Im RKS im Resonanzfall resultiert dies in ein statisches Magnetfeld (Komponente die mit dem RKS rotiert) und ein mit $2\omega_0$ in Gegenrichtung rotierendes Feld, welches keine Resonanzen erzeugt.

Durch eine kurze Einstrahlung des \vec{B}_1 -Feldes, einem sogenannten HF-Puls, entlang einer Achse senkrecht zu \vec{B}_0 ist es insbesondere möglich, die Magnetisierung um eben diese Achse mit einem bestimmten Winkel zu drehen. Der Drehwinkel φ ist dabei $\varphi = \gamma B_1 \cdot t_{\text{Puls}}$, wobei t_{Puls} die Dauer des Pulses angibt. Pulse, für die $\varphi = 90^\circ$ gilt, werden $\frac{\pi}{2}$ -Puls oder 90° -Puls genannt. Die zugehörigen Pulslängen liegen in der Größenordnung von Mikrosekunden. Die Anwendung bestimmter Pulsfolgen wird in Kap. 4.9 diskutiert.

4.2 Relaxation

Die im vorherigen Abschnitt hergeleiteten Bewegungsgleichungen der Magnetisierung beinhalten keine Relaxationseffekte. Diese beeinflussen jedoch die zeitliche Entwicklung von $|\vec{M}|$ maßgeblich, beispielsweise die Wiederherstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung nach Pulsen. Relaxationseffekte finden sowohl in der longitudinalen Komponente (Spin-Gitter-Relaxation, SGR) entlang des äußeren Magnetfeldes als auch in der transversalen Komponente (Spin-Spin-Relaxation, SSR) senkrecht dazu statt. Sie werden durch thermisch bedingte Fluktuationen der lokalen Felder an den Orten der Kernspins hervorgerufen. Relaxationseffekte können als Übergänge zwischen Energieniveaus der Kernspins verstanden werden, die sich durch Ratengleichungen beschreiben lassen. Nach einer knappen Einführung von SGR und SSR folgt deren Verknüpfung mit molekularer Dynamik im Detail.

4.2.1 Spin-Gitter-Relaxation

Befinden sich Atomkerne mit Spin $I \neq 0$ in einem äußeren Magnetfeld, bildet sich, wie in Abschnitt 4.1 kurz angesprochen, eine makroskopische Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht aus. Wird diese durch eine geeignete Pulsfolge zerstört oder bspw. mit einem 180° -Puls in die entgegengesetzte Richtung gedreht, relaxiert die Magnetisierung zurück in den Gleichgewichtszustand. Dieser Prozess wird Spin-Gitter oder auch longitudinale Relaxation genannt und ist mit einer Zeitkonstanten T_1 verknüpft. Im Folgenden wird der mikroskopische Mechanismus näher erläutert.

Ausgangssituation sei eine Probe, deren magnetische Momente völlig isotrop verteilt sind, alle Ausrichtungen kommen gleich häufig vor und im Mittel ist die Magnetisierung Null. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, richten sich die Momente daran aus und präzedieren um dessen Richtungsachse. Im Gleichgewichtsfall sind zwar die Spins vorzugsweise parallel zum äußeren Feld orientiert (siehe Gl. 4.3), deren Orientierung ist jedoch thermisch beeinflusst. Dieser Einfluss lässt sich über eine Boltzmann-Verteilung im Gleichgewichtsfall abschätzen:

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = e^{\frac{-\hbar\omega_0}{k_B T}}. \quad (4.11)$$

Hier sind N_{\uparrow} und N_{\downarrow} jeweils die Besetzungszahlen des energetisch günstigeren und des energetisch ungünstigeren Zustandes, k_B ist die Boltzmann-Konstante, ω die Larmorfrequenz und T die Temperatur. Setzt man für die Larmorfrequenz den ^1H -Wert bei einem Tesla und für T Raumtemperatur an, so befindet sich ca. einer von 10^5 Spins mehr auf dem energetisch günstigeren Niveau N_{\uparrow} als auf dem ungünstigeren, es gilt $\hbar\omega_0 \ll k_B T$ [112]. Der Effekt des Magnetfeldes ist also klein im Vergleich zur Temperatur, es stellt sich trotzdem eine messbare Magnetisierung ein, die die thermische Bewegung nicht beeinflusst.

Wird diese Magnetisierung aus dem Gleichgewicht gebracht, orientieren sich die Spins neu. Dies ist mit einem thermischen Abkühlen vergleichbar, da im Mittel Zustände kleinerer Energie angenommen werden. Die dabei abgegebene thermische Energie geht in ein praktisch unbegrenztes Reservoir über, es findet, außer bei sehr tiefen Temperaturen, keine messbare Erwärmung der Probe statt. Die gängige Nomenklatur der SGR stammt aus der klassischen Festkörperphysik, hier wird die Energie von einem Kristallgitter aufgenommen. Die SGR ist

grundsätzlich über den Übergang in die Gleichgewichtsmagnetisierung definiert, nicht über die Abgabe von Energie an das (fiktive) Gitter. Ein Beispiel ist der Übergang einer Gleichgewichtsmagnetisierung in einem hohen Magnetfeld auf die eines kleinen Magnetfeldes: Auch hier relaxiert das System, da die neue Gleichgewichtsmagnetisierung kleiner ist als vorher wird jedoch Energie aufgenommen. Das Gitter kühlt demnach ab, da aus ihm Energie abgezogen wird.

Die zeitliche Entwicklung der SGR ist bei gegebenem \vec{B}_0 sowohl abhängig von der Temperatur, dem betrachteten Kern und damit der dominierenden Wechselwirkung, als auch von dem Probenmaterial selbst. Aufgrund von thermischer Bewegung der Moleküle in der Probe (Diffusion oder Rotation), fluktuiert das mikroskopische, lokale Feld, welches an jedem Kernort anliegt. Diese Fluktuationen verursachen Übergänge der Kernspinniveaus und sind damit relaxationswirksam. Hervorgerufen werden sie durch Überlagerung elektromagnetischer Felder, die von benachbarten Atomen (Kerne und Elektronen) erzeugt werden (z. B. Dipolfelder). Die SGR-Zeit T_1 hängt von diesen Feldfluktuationen ab. Ist die molekulare Bewegung schnell auf der Zeitskala von T_1 , so sind die Feldfluktuationen im Mittel an jedem Kernort gleich, der Magnetisierungsaufbau kann über

$$M(t) = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad (4.12)$$

beschrieben werden, wobei t die Zeit angibt, in der sich Magnetisierung aufbauen kann (bspw. nach einem 90° -Puls). Die Gleichgewichtsmagnetisierung wird als M_0 bezeichnet. Der Magnetisierungsaufbau erfolgt bei einer vorliegenden Relaxationszeit monoexponentiell. Der absolute Wert von T_1 hängt weiter von Temperatur sowie Struktur und Dynamik der Probe ab. Liegt keine Bewegungsmittelung vor oder existieren verschiedene Spezies eines Kerns die nicht austauschen, ergeben sich mehrere Relaxationszeiten und der Magnetisierungsaufbau erfolgt bi-exponentiell (zwei Spezies) bis gestreckt (Verteilung von Relaxationszeiten):

$$M(t) = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{T_1'}\right)^\beta}\right). \quad (4.13)$$

Der Parameter β ist ein Maß für die Breite der Verteilung und wird auch Streckungsparameter genannt. Die in Gl. (4.13) definierte Funktion wird Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion genannt. Das mittlere T_1 dieser Verteilung ist über

$$T_1 \equiv \langle T_1' \rangle = \frac{T_1'}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (4.14)$$

definiert, wobei Γ die Gamma-Funktion ist. In dieser Arbeit wird, sofern nicht anders angegeben, das mittlere T_1 verwendet.

Je kürzer T_1 , desto effektiver ist die Relaxation, es finden pro Zeiteinheit viele Übergänge zwischen Zeeman-Niveaus statt. Dafür sind Feldfluktuationen der Frequenz $\omega_F \approx \omega_0$ erforderlich. Bei hohen Temperaturen ist die Dynamik schnell und $\omega_F \gg \omega_0$, bei tiefen Temperaturen verhält es sich entsprechend umgekehrt. Der Übergangsbereich zeichnet sich damit durch ein T_1 -Minimum aus. Aus dem Minimum lassen sich Korrelationszeiten τ als

Maß der Dynamik bestimmen, für dominierende homonukleare Dipol- oder Quadrupol-Wechselwirkung ergibt sich beispielsweise $\omega\tau = 0,616$. Die Frequenzabhängigkeit von T_1 und die Verbindung zu Korrelationsfunktionen wird in Abschnitt 4.4 diskutiert, eine ausführliche theoretische Abhandlung der SGR findet sich in [112].

4.2.2 Spin-Spin-Relaxation

Die Spin-Spin-Relaxation (SSR) beschreibt den irreversiblen Zerfall der Quermagnetisierung \vec{M}_\perp relativ zum äußeren Magnetfeld. Im thermischen Gleichgewicht ist die mittlere Quermagnetisierung Null, es gibt nur einen Anteil in longitudinaler Richtung. Wird diese Magnetisierung beispielsweise mit einem 90° -Puls in die x-y-Ebene gekippt, präzedieren die magnetischen Momente laut Gl. (4.10) um die z-Achse. Durch unterschiedliche Fluktuationen der lokalen Felder, die am jeweiligen Kern anliegen, verlieren die magnetischen Momente untereinander an Phasenkorrelation. Es kommt zu einer Dephasierung der einzelnen magnetischen Momente aufgrund unterschiedlicher Rotationsfrequenzen und die makroskopische Quermagnetisierung zerfällt. Der Zerfall wird analog zu Gl. (4.12) mit der Zeitkonstante T_2 beschrieben. Bei dieser Relaxation ändert sich die Energie des Spinsystems nicht, man spricht von einem Entropieprozess. Die Zeitkonstante T_2 wird unter anderem bei der Detektion des Signals eine wichtige Rolle spielen. In Flüssigkeiten gilt $T_2 \approx T_1$, hier ist die SSR also lang. Anschaulich ist die SSR derjenige Signalverlust durch Zerfall der Quermagnetisierung, der sich nicht durch einen geeigneten Puls refokussieren lässt.

Dephasierung der Kernspins wird außerdem durch die Homogenität des äußeren Magnetfeldes und zeitlich konstante Unterschiede im lokalen Magnetfeld verursacht. Die Rotationsfrequenz der Quermagnetisierung ist dadurch ortsabhängig, das Signal kann jedoch refokussiert werden. Der Abfall durch Feldinhomogenitäten wird mit der Zeitkonstante T_2^* beschrieben. Insgesamt ergibt sich das apparente T_2^{app} zu

$$\frac{1}{T_2^{app}} = \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{T_2}, \quad (4.15)$$

bildet also eine Ratensumme. Da T_2^* temperaturunabhängig ist und T_2 monoton mit der Temperatur sinkt, dominiert in der Regel erstere Zeitkonstante bei hohen und letztere bei tiefen Temperaturen.

Die Bewegungsgleichungen (2.10) für die Magnetisierung können mit den Zeitkonstanten T_1 und T_2 modifiziert werden. Es ergeben sich die sogenannten Blochgleichungen (ursprünglich nicht im rotierenden Koordinatensystem), nach Felix Bloch, der sie 1946 veröffentlichte [116]:

$$\dot{\vec{M}}_x = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - M_x \cdot \frac{1}{T_2} \quad (4.16a)$$

$$\dot{\vec{M}}_y = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - M_y \cdot \frac{1}{T_2} \quad (4.16b)$$

$$\dot{\vec{M}}_z = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (4.16c)$$

Hier ist \vec{B} das effektive Magnetfeld, das sich aus \vec{B}_0 und \vec{B}_1 zusammensetzt. Die Gleichungen lassen sich auch im rotierenden Koordinatensystem ausdrücken. Man erkennt, dass die

transversale Relaxationszeit in der x- und y-Koordinate auftaucht, und die longitudinale in der z-Koordinate, in deren Richtung auch \vec{B}_0 zeigt.

4.3 Wechselwirkungen

Innerhalb der Probe wechselwirken die einzelnen Kerne nicht nur mit dem äußeren Magnetfeld, sondern auch untereinander. Im Gegensatz zur Zeeman-Aufspaltung, einer *externen* Wechselwirkung, werden die Wechselwirkungen der Spins untereinander als *intern* bezeichnet. Entsprechende Wechselwirkungen können intra- oder intermolekular, sowie homo- oder heteronuklear sein. Sie machen sich im Hamiltonoperator des gesamten Spinsystems bemerkbar, in dem sie als zusätzliche Terme auftauchen. Es existieren also nicht mehr reine Zeeman-Zustände. Damit ändern sich mögliche Übergänge zwischen den Zuständen, und neue Beiträge zur Relaxation entstehen.

An dieser Stelle sollen die drei für diese Dissertation wichtigsten *internen* Wechselwirkungen, die chemische Verschiebung, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DD-WW) und die Quadrupol-Wechselwirkung (QP-WW), genauer erläutert werden.

4.3.1 Chemische Verschiebung

Das äußere Magnetfeld \vec{B}_0 wird am Kern durch die Elektronenumgebung abgeschirmt, sofern diese diamagnetischer Natur ist. Dann führen die induzierten Abschirmströme zu einem kleineren lokalen Feld \vec{B}_l , man spricht von einer chemischen Verschiebung (CS, *chemical shift*), da der Abschirmeffekt charakteristisch für die chemische Bindung des betrachteten Kerns ist. Für das lokale Feld, ohne Beachtung anderer Wechselwirkungen, ist dann

$$\vec{B}_l = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0, \quad (4.17)$$

die Resonanzlinie dieser Kernspezies im Spektrum entsprechend verschoben. Dabei ist σ der chemische Verschiebetensor, ein 3×3 Tensor zweiter Stufe, die CS ist abhängig von der Orientierung des Moleküls zum externen Feld. Der zugehörige Hamilton-Operator der Wechselwirkung ist nach [111] über

$$\hat{H}_{cs} = -\gamma \hbar \hat{I} \sigma \vec{B}_0 \quad (4.18)$$

definiert. Für spektroskopische Zwecke genügt es meist, \hat{H}_{cs} auf den Säkularanteil zu reduzieren [110, 111] (siehe nächster Abschnitt):

$$\hat{H}_{cs}^0 = -\hbar \gamma I_z B_0 \sigma_{zz}(\theta). \quad (4.19)$$

Hier ist $\sigma_{zz}(\theta)$ abhängig von der Molekülorientierung und den Hauptwerten σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} von σ [110], der CS ist nicht notwendigerweise isotrop.

Für eine isotrope Flüssigkeit vereinfacht sich $\sigma_{zz}(\theta)$ zu $\sigma^{iso} = 1/3 \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$. Die Stärke des CS ist, anders als die der DD- und QP-WW, abhängig vom äußeren Magnetfeld. Die resultierenden Verschiebungen im Spektrum werden daher relativ zu $\vec{\omega}_0$ in einer *ppm*

(parts per million) Skala angegeben, um Ergebnisse aus verschiedenen Messungen vergleichbar zu machen. Als Referenz wird die CS einer Referenzprobe genutzt, die Verschiebung δ_{cs} der Probe P ist dann

$$\delta_{\text{cs,P}} = \frac{\nu_{\text{P}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \quad (4.20)$$

in Einheiten von *ppm*, wobei ν_i die jeweiligen Resonanzfrequenzen bezeichnet. Typischerweise liegen isotrope CS in Flüssigkeiten für ^1H -Kerne im Bereich weniger *ppm*, also einigen hundert Hertz. Anisotroper CS kann jedoch auch, wie beispielsweise für aromatische Kohlenwasserstoffe (^{13}C), die dominierende interne Wechselwirkung sein und in der Größenordnung von 100 *ppm* liegen [110].

4.3.2 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Zwei Kerne mit den Spinoperatoren \vec{I} und \vec{S} wechselwirken über ihr gemeinsames Dipolfeld miteinander. Diese Wechselwirkung ist abhängig vom Kerntyp (genauer: von dessen Gammafaktor und Spin) und dem Abstand der Kerne. Da jeder Kern mit einem Spin ungleich Null ein magnetisches Moment hat und damit einen Dipol darstellt, liefert diese Wechselwirkung für alle NMR-Kerne einen Beitrag. Die Stärke dieser Kopplung und damit die Relevanz für den Hamiltonoperator des gesamten Systems ist von der Probe abhängig. Sie kann aus der Breite des Spektrums der Probe abgeschätzt werden, wenn andere Wechselwirkungen vernachlässigbar sind. Typischerweise liegt die Verbreiterung von ^1H -Spektren in Festkörpern bei einigen 10 Kilohertz. Die DD-WW ist orientierungsabhängig (anisotrop) und mittelt sich durch schnelle Bewegung (z. B. in Flüssigkeiten) heraus. Die DD-Wechselwirkung kann intermolekular oder auch intramolekular sein, im Regelfall liefern beide Anteile einen Beitrag. Der zugehörige Hamiltonoperator für ein Spinpaar lautet

$$\hat{H}_{\text{DD}} = \frac{\mu_0 \hbar^2}{4\pi r_{\text{IS}}^3} \gamma_{\text{I}} \gamma_{\text{S}} \cdot \left(\vec{I} \vec{S} - 3 \frac{(\vec{I} \vec{r}_{\text{IS}})(\vec{S} \vec{r}_{\text{IS}})}{r_{\text{IS}}^2} \right) \quad (4.21)$$

und enthält die magnetische Feldkonstante μ_0 , den Abstand beider Spins r_{IS} und die jeweiligen Gammafaktoren γ_{I} und γ_{S} . Der Vorfaktor von \hat{H}_{DD} wird auch Kopplungskonstante der DD-WW genannt. An ihm wird deutlich, dass die Stärke der Wechselwirkung kubisch mit dem Abstand abnimmt. Es kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass die nächsten Nachbarn die DD-Wechselwirkung zwischen Molekülen dominieren. Die einzelnen Bestandteile von \hat{H}_{DD} werden nach einer Transformation in Kugelkoordinaten deutlich. Man kann zeigen [112], dass mit den Einträgen des Spinoperators $I_{x, y, z}$ und $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ folgende Zerlegung möglich ist:

$$\hat{H}_{\text{DD}} = \frac{\mu_0 \hbar^2}{4\pi r_{\text{IS}}^3} \gamma_{\text{I}} \gamma_{\text{S}} \cdot (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}). \quad (4.22)$$

Die Operatoren \hat{A} bis \hat{F} nennt man auch „dipolares Alphabet“:

$$\hat{A} = I_z S_z \cdot (1 - 3 \cos^2(\theta)), \quad (4.23a)$$

$$\hat{B} = -\frac{1}{4}(I_+ S_- + I_- S_+) \cdot (1 - 3 \cos^2(\theta)), \quad (4.23b)$$

$$\hat{C}, \hat{D} = -\frac{3}{2}(I_{\pm} S_z + I_z S_{\pm}) \cdot \sin(\theta) \cos(\theta) e^{\mp i\varphi}, \quad (4.23c)$$

$$\hat{E}, \hat{F} = -\frac{3}{4}I_{\pm} S_{\pm} \cdot \sin^2(\theta) e^{\mp 2i\varphi}. \quad (4.23d)$$

Sie haben einen spinabhängigen und einen ortsabhängigen Anteil, siehe Gl. (4.23). Der ortsabhängige Teil wird in der Literatur oft mit $F^{(i)}$ bezeichnet, was später noch einmal aufgegriffen wird.

Die Winkel θ und φ ergeben sich aus der Orientierung des Verbindungsvektors beider Kernspins in Kugelkoordinaten. Die Operatoren \hat{A} und \hat{B} repräsentieren Nullquantenübergänge. \hat{A} beschreibt Effekte des statischen lokalen Feldes, \hat{B} tauscht die Quantenzahlen zweier Spins (Flip-Flop-Term). Im homonuklearen Fall sind beide Terme energieerhaltend, ist $I \neq S$ gilt dies nur für \hat{A} . Die Terme \hat{C} und \hat{D} drehen anschaulich nur einen Spin um (Einquantenübergang), \hat{E} und \hat{F} drehen zwei Spins gleichzeitig (Zweiquantenübergang). Diese vier Terme sind nicht „energieneutral“, es wird Energie absorbiert oder emittiert. Somit sind sie, wie auch später noch einmal gezeigt wird, relevant für die Spin-Gitter-Relaxation, dort wird Energietransfer ans Gitter zwingend benötigt. Die Spin-Spin-Relaxation enthält Beiträge aus allen Operatoren des Alphabets. Anschaulich sind die hervorgerufenen Übergänge in einem System aus zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen in Abb. 4.1 dargestellt. Bei genügend hohem \vec{B}_0

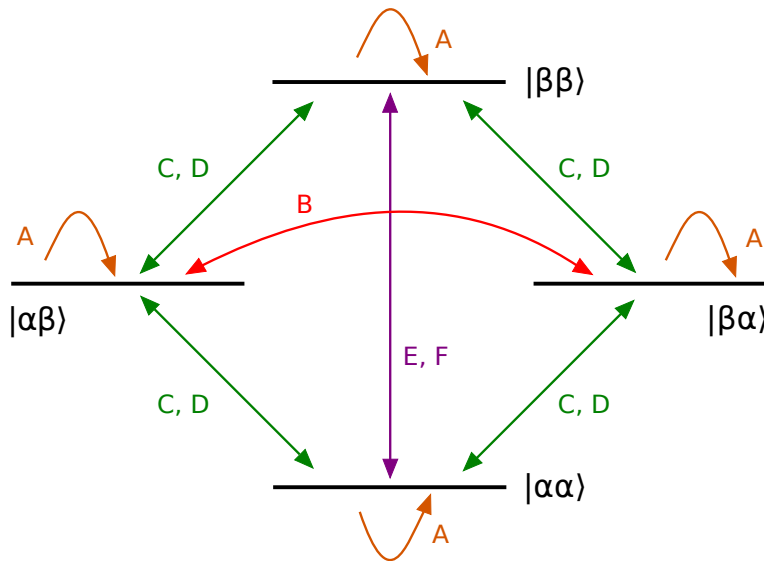


Abb. 4.1: Übergänge eines ungestörten 2-Spin Systems mit $S=I=\frac{1}{2}$ bei dipolarer Kopplung. Die Übergänge sind mit dem entsprechenden Teil des dipolaren Alphabets gekennzeichnet. Es gibt Nullquanten- (A und B), Einquanten- (C und D) und Zweiquantenübergänge (E und F).

kann vereinfachend nur der säkulare Anteil von \hat{H}_{DD} betrachtet werden. Dieser ist durch die

Diagonalelemente von \hat{H}_{DD} in der Matrixdarstellung gegeben und führt lediglich zu einer Verschiebung der Energieniveaus [117]. Im homonuklearen Fall gilt dann

$$\hat{H}_{\text{DD}} = \hat{A} + \hat{B}. \quad (4.24)$$

Im heteronuklearen Fall ist

$$\hat{H}_{\text{DD}} \approx \hat{A}, \quad (4.25)$$

da der Flip-Flop-Term aus Gl. (4.23) bei ungleichen Spins nicht energieerhaltend ist. Der nichtsäkulare Anteil erzeugt Übergänge zwischen Energieniveaus und ist wichtig für Relaxationsphänomene.

Der Sinn der Säkularnäherung besteht darin, dass die übrig gebliebenen Terme jeweils mit dem Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung kommutieren und daher davon separierbar sind. Sie können als kleine Störung erster Ordnung betrachtet werden [117].

4.3.3 Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einem Spin $> \frac{1}{2}$ sind nicht mehr sphärisch, sondern weichen von der Kugelform ab. Daher ist deren Ladungsverteilung nicht mehr kugelsymmetrisch und das entstehende Quadrupolmoment Q kann mit einem elektrischen Feldgradienten (EFG) wechselwirken. Das Kernquadrupolmoment lässt sich als Maß für die Asymmetrie der Ladungsverteilung im Kern ansehen. Elektrische Feldgradienten entstehen durch die umgebenden Elektronenwolken (zum Beispiel bei kovalenter Bindung). Oft zeigt, wie für den NMR-Kern ^2H , der EFG in Richtung der Bindungsachse, beispielsweise die der $\text{C}-^2\text{H}$ -Bindung. Bei ^7Li , das in den in dieser Arbeit betrachteten Systemen nicht fest gebunden sondern als Ion dissoziiert ist, wird der EFG durch die jeweilige chemische Umgebung bestimmt. Der EFG ist die Ortsableitung des elektrischen Feldes und damit die zweite Ableitung des Potentials Φ . Es ergibt sich ein Tensor zweiter Stufe mit den Einträgen:

$$\tilde{V}_{\alpha,\beta} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}. \quad (4.26)$$

Der EFG-Tensor ist spurfrei und kann immer diagonalisiert werden [113], die Hauptwerte sind V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} . Damit kann ein Asymmetrieparameter η definiert werden

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (4.27)$$

der die Abweichung von einem uniaxialen EFG-Tensor angibt. Der Hamiltonoperator der QP-WW lautet:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I+1)} \cdot \vec{I} \tilde{V} \vec{I}. \quad (4.28)$$

Dabei ist e die Elementarladung. Zu beachten ist, dass nur ein Spinoperator \vec{I} in \hat{H}_Q auftaucht, die QP-WW ist eine Einteilchenwechselwirkung. In guter Näherung ist sie für molekulare Systeme eine rein intramolekulare Wechselwirkung und hängt in ihrer Stärke lediglich

vom betrachteten Kern und dessen Bindung (für ^7Li vom gesamten umgebenden EFG) ab, wodurch Messungen prinzipiell leichter zu interpretieren sind. Die QP-WW ist wie die DD-WW rein anisotrop, der Beitrag ist orientierungsabhängig relativ zum äußeren Magnetfeld. So misst man bei Deuteronenmessungen die Reorientierung der Bindungsachse relativ zu \vec{B}_0 . Wählt man nun das Hauptachsensystem zur Beschreibung, ergibt sich nach [111]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{2I(2I+1)\hbar} \frac{1}{2} \left(3\tilde{I}_z^2 - \tilde{I}^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right). \quad (4.29)$$

Ist die QP-WW deutlich kleiner als die Zeeman-Wechselwirkung, was für ^2H und ^7Li i. d. R. erfüllt ist, kann auch hier in Säkularnäherung \hat{H}_Q vereinfacht ausgedrückt werden [111]:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{4} \frac{eQeq}{2I(2I+1)\hbar} (3\cos^2(\theta) - 1 + \eta\sin^2(\theta)\cos(2\varphi)) (3I_z^2 - I(I+1)). \quad (4.30)$$

Die Winkel θ und φ geben die Orientierung des EFG in Kugelkoordinaten bezüglich von \vec{B}_0 an, $V_{zz} = eq$.

Die QP-WW verschiebt die Zeeman-Zustände, betrachtet werden hier nur Effekte der ersten Ordnung Störungstheorie. Für ^2H ($I = 1$) und ^7Li ($I = 3/2$) werden die äußeren Zustände ($m = \pm 1$, $m = \pm 3/2$) energetisch erhöht, der Zustand $m = 0$ und die Zentrallinien $m = \pm 1/2$ werden abgesenkt. In Abb. 4.2 sind die Zeeman-Aufspaltungen für beide Kernspins dargestellt. Die Resonanzfrequenz ω_0 bei reiner Zeeman-Wechselwirkung spaltet auf

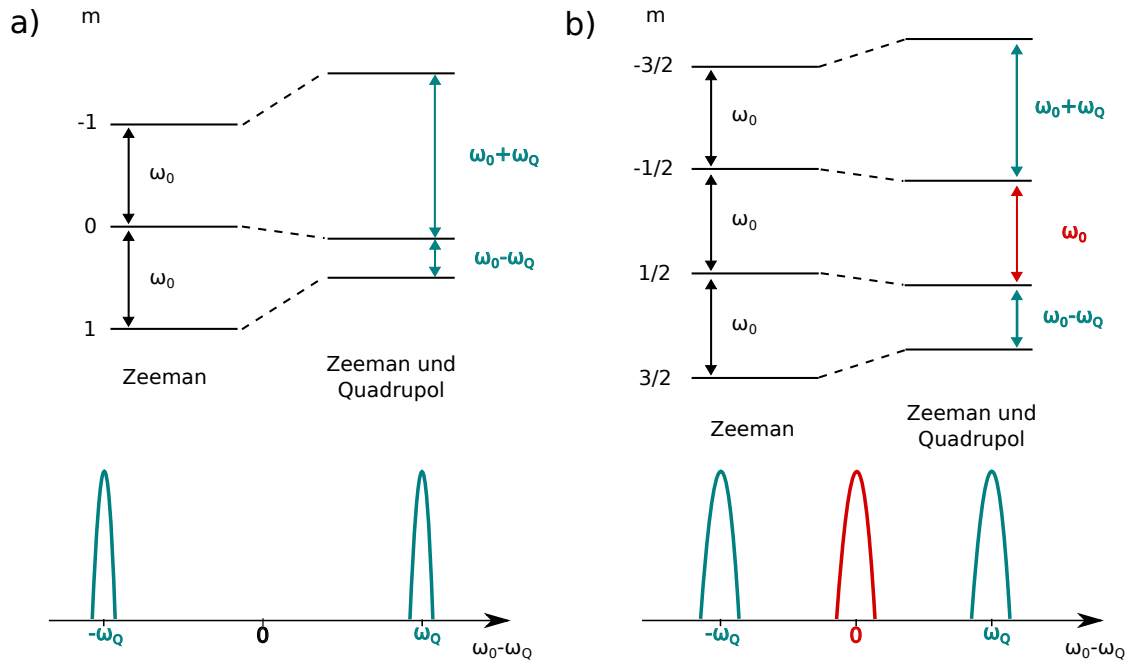


Abb. 4.2: Verschiebung der Zeeman-Niveaus unter Quadrupolwechselwirkung a) bei einem $I = 1$ -Kern und b) bei einem $I = 3/2$ -Kern. Anstatt einer Resonanzfrequenz ω_0 ergeben sich die zwei verschobenen Frequenzen $\omega_0 + \omega_Q$ und $\omega_0 - \omega_Q$, für $I = 2/3$ zusätzlich ein Zentrallinienübergang ω_c . Die Resonanzlinien sind jeweils über die Frequenz aufgetragen, die Verbreiterung stellt den Einfluss der DD-WW dar.

in zwei (^2H) bzw. drei (^7Li) Resonanzfrequenzen. Die äußeren sind jeweils um ω_Q zu der

ursprünglichen Frequenz verschoben, eine zu höheren und eine zu niedrigeren Frequenzen, siehe Abb. 4.2. Für ein Kristallpulver, in dem alle Orientierungen vorhanden und statisch sind, führt das zu einem charakteristischen Pake-Spektrum [113], im Falle von ^7Li -Spektren mit zusätzlicher Zentrallinie.

Die Verschiebung ω_Q gibt die Stärke der QP-WW an und enthält außerdem Informationen über Symmetrie und Isotropie der untersuchten Probe:

$$\omega_Q = \frac{\delta}{2}(3\cos^2(\theta) - 1 - \eta\sin^2(\theta)\cos(2\varphi)), \quad (4.31)$$

wobei die Anisotropieparameter δ für ein $I = 1$ - bzw. $I = 3/2$ -Kern über

$$\delta_{I=1} = \frac{3eqeQ}{4\hbar} = \frac{3}{4} \cdot C_Q \quad \text{bzw.} \quad \delta_{I=3/2} = \frac{eqeQ}{2\hbar} = \frac{1}{2} \cdot C_Q \quad (4.32)$$

definiert sind [111]. Die Konstante C_Q ist die quadrupolare Kopplungskonstante, sie hängt nach Gl. (4.32) vom Quadrupolmoment des betrachteten Kerns und dem anliegenden EFG ab. Für eine feste vorliegende Kopplungskonstante lässt sich C_Q mithilfe von Gl. (4.31) aus dem Tieftemperaturspektrum anhand der Pakeform ablesen, sofern η bekannt ist, vgl. Kap. 4.7. Asymmetrieparameter und Anisotropieparameter können auch zusammen mittels Fit des statischen Spektrums bestimmt werden.

Für aliphatische C-D-Bindungen ist $\eta = 0$ hinreichend gut erfüllt [113]. Liegen aromatische Kohlenwasserstoffbindungen vor, kann η Werte von 0 bis 1 annehmen. Außerdem wird dann durch die Delokalisierung der Elektronen der EFG und damit C_Q in der Regel kleiner als bei einer aliphatischen Bindung des selben Kerns. Typische Werte für die in dieser Arbeit durchgeführten ^2H -Messungen an C-D-Bindungen in einem Imidazolring (aromatisch) sind $\delta = 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$ und $\eta \leq 0.07$, siehe Kap. 8. Für die ^7Li -Spektren wurden keine Anisotropieparameter ermittelt.

4.4 Korrelationsfunktion, spektrale Dichte und Relaxation

Ausschlaggebend für die longitudinale und transversale Relaxation ist, wie schon in Kap. 4.2 erwähnt, die mikroskopische Dynamik der betrachteten Probe. Diese ruft Fluktuationen der lokalen Wechselwirkung der Kernspins hervor, die aufgrund der molekularen Bewegung zeitabhängig sind. Das lokale Verhalten soll nun näher beleuchtet werden, um darüber eine Verbindung zu den Messgrößen T_1 und T_2 zu erhalten. Das Ziel der Betrachtung ist, die Relaxationsparameter zur Analyse mikroskopischer Dynamik zu verwenden.

Bei dem folgenden Ansatz wird ganz allgemein von einer beliebigen skalaren Größe $B(t)$ ausgegangen, die zufällig fluktuiert, dies ist ein sogenannter *random-field*-Ansatz. Damit lassen sich vereinfacht alle wichtigen Aspekte des Zusammenhangs von Relaxationsverhalten und lokaler Veränderungen der dafür ausschlaggebenden Größe herleiten. Die fluktuierenden Größen in der NMR werden Wechselwirkungen wie die DD-WW (lokale Fluktuation der Dipolfelder) oder die QP-WW (Reorientierung des EFG zu \vec{B}_0) sein, die das Relaxationsverhalten beeinflussen.

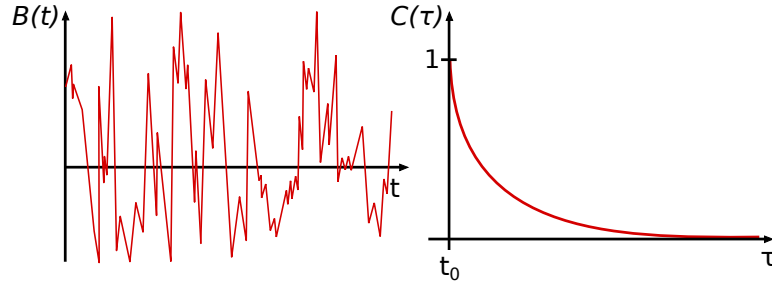


Abb. 4.3: Links ist eine zufällig mit der Zeit fluktuierende Größe $B(t)$ gezeigt. Die Fluktuationen führen zu einem Korrelationszerfall, der in der rechten Graphik gezeigt ist. Dieser ist bei einem *random-field* Ansatz exponentiell.

In Abb. 4.3 ist eine stochastisch mit der Zeit fluktuierende Größe $B(t)$ dargestellt. Das zeitliche Mittel der Fluktuationen an einem Ort sei Null bei zufälliger Störung von $B(t)$; bildet man bei einem Zeitpunkt das Ortsmittel, verschwindet die Größe ebenfalls. Solche Systeme nennt man ergodisch, das Ortsmittel ist gleich dem Zeitmittel.

Es kann nun eine normierte Autokorrelationsfunktion $C(\tau)$ definiert werden, die den Zeitpunkt t_0 mit dem Zeitpunkt $t_0 + \tau$ korreliert. Je schneller die Fluktuation, desto größer ist der erwartete Korrelationsverlust bei festem τ . Sinnvoll ist demnach eine Definition über Mittelwerte [111]:

$$C(\tau) = \frac{\langle B(t_0)B(t_0 + \tau) \rangle}{\langle B(t_0)B(t_0) \rangle}. \quad (4.33)$$

Für lange τ geht hier $C(\tau)$ gegen Null, siehe Abb. 4.3. Das ist jedoch nicht generisch für alle Autokorrelationsfunktionen der Fall, es ist möglich dass z. B. bei anisotroper Bewegung kein vollständiger Korrelationsverlust auftritt. Bei einem Dreiplatzsprung beispielsweise besteht eine Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{3}$ für $\tau \rightarrow \infty$ den ursprünglichen Platz einzunehmen - hier würde $C(\tau)$ auf ein Plateau abfallen.

Wenn die Fluktuationen von $B(t)$ zufällig sind und sich verschiedene Bereiche der Probe nicht unterscheiden, fällt die Korrelationsfunktion exponentiell ab. Damit ergibt sich für $C(\tau)$

$$C(\tau) = e^{(-\frac{\tau}{\tau_c})}, \quad (4.34)$$

mit der Korrelationszeit τ_c . Die Korrelationszeit ist eine wichtige Größe, da sie die Zeitskala der lokalen Fluktuation charakterisiert. Betrachtet man Korrelationsfunktionen von dynamischen Größen, gibt τ_c also ein Maß für die mikroskopische Dynamik einer Probe. Generell wird dann τ_c für hohe Temperaturen kleiner und steigt, wenn die Temperatur der Probe sinkt. In Flüssigkeiten liegt die Korrelationszeit in der Größenordnung von Pikosekunden, während sie beispielsweise am Glasübergang auf einige hundert Sekunden ansteigen kann. Wechselt man mittels Fouriertransformation von der Zeit- in die Frequenzdomäne, erhält man die normierte spektrale Dichte $J(\omega)$, die die Frequenzen der Fluktuationen enthält:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad \text{mit} \quad \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) d\omega = 2\pi. \quad (4.35)$$

Diese allgemeine Verknüpfung zwischen fluktuierender Größe, Korrelationsfunktion und spektraler Dichte lässt sich ausnutzen, um aus Messgrößen wie T_1 Aussagen über $C(\tau)$ und

damit über molekulare Dynamik zu treffen. Das soll anhand dipolarer Wechselwirkung kurz erläutert werden.

Die spektrale Dichte der Fluktuation lokaler Dipolfelder lässt sich, wie u. a. [112], [111] und [118] zeigen, durch eine aufwändige Rechnung mit der Spin-Gitter und der Spin-Spin-Relaxation verknüpfen. Dazu zerlegt man \hat{H}_{DD} in eine Summe aus zeitabhängigen Orts- und Spinfunktionen:

$$\hat{H}_{DD} = \frac{\mu_0 \hbar^2}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \sum_{i=-2}^2 F^{(i)} O^{(i)} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} F^{(0)} &= r_{IS}^{-3} \cdot (1 - 3 \cos^2(\theta)), \\ F^{(1)} &= F^{(-1)*} = r_{IS}^{-3} \cdot \sin(\theta) \cos(\theta) e^{\mp i\varphi}, \\ F^{(2)} &= F^{(-2)*} = r_{IS}^{-3} \cdot \sin^2(\theta) e^{\mp 2i\varphi} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Die jeweiligen $F^{(i)}$ sind aus Gl. (4.23) bekannt, die $O^{(i)}$ bezeichnen den spinabhängigen Anteil [111]. Die Ortsfunktionen sind charakteristisch für einzelne Teile des dipolaren Alphabets, der Index i steht damit für die Anzahl der beteiligten Quanten bei einem Übergang. Aus den Ortsfunktionen kann für jedes i eine (normierte) Autokorrelationsfunktion gebildet werden, die nach Fouriertransformation jeweils eine normierte spektrale Dichte $J^{(i)}(\omega)$ ergibt,

$$J^{(i)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle F^{(i)}(t) \cdot F^{(i)}(t + \tau) \rangle}{\langle F^{(i)2} \rangle} \cdot e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (4.37)$$

Die entsprechende nicht normierte spektrale Dichte ist $\tilde{J}^{(i)}(\omega) = \langle F^{(i)2} \rangle \cdot J(\omega)$. Als zweiten Schritt können Ratengleichungen aufgestellt werden, die Übergänge innerhalb der Spinniveaus beschreiben. Die Übergangsraten lassen sich quantenmechanisch in erster Ordnung Störungstheorie berechnen [112]. Als Ergebnis folgen, für isotrope Rotation und homonukleare Wechselwirkung, Gleichungen für $T_1(\omega)$ und $T_2(\omega)$:

$$\left\langle \frac{1}{T_1(\omega)} \right\rangle = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^4 I(I+1) \{ \tilde{J}^{(1)}(\omega) + \tilde{J}^{(2)}(2\omega) \}, \quad (4.38)$$

$$\left\langle \frac{1}{T_2(\omega)} \right\rangle = \left(\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^4 I(I+1) \left\{ \frac{3}{8} \tilde{J}^{(0)}(0) + \frac{15}{4} \tilde{J}^{(1)}(\omega) + \frac{3}{8} \tilde{J}^{(2)}(2\omega) \right\}. \quad (4.39)$$

Die Gleichungen wurden 1948 von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) veröffentlicht [118]. Gleichung (4.38) enthält nur Spektraldichten aus Ein- und Zweiquantenübergängen, da für die longitudinale Relaxation Energietransfer nötig ist. In der transversalen Relaxation verlieren die Spins auch durch Nullquantenübergänge Korrelation, zum Beispiel durch einen Flip-Flop-Prozess, siehe Gl. (4.39). Die mittlere Relaxationsrate $\langle 1/T_1 \rangle$ lässt sich im Experiment aus der Anfangssteigung des Zeitsignals bestimmen.

Die $\tilde{J}^{(i)}(\omega)$ lassen sich für isotrope Wechselwirkung über die $\langle F^{(i)2} \rangle$ in Beziehung zueinander setzen:

$$\langle F^{(0)2} \rangle : \langle F^{(1)2} \rangle : \langle F^{(2)2} \rangle = 6 : 1 : 4, \quad (4.40)$$

für isotrope DD-WW mit festem Spinabstand r_{IS} gilt $\langle F^{(1)2} \rangle = \frac{8}{15} \cdot \frac{1}{r_{IS}^6}$. Für die mittlere Rate ergibt sich mit Gl. (4.40) für isotrope DD- oder QP-WW

$$\left\langle \frac{1}{T_1(\omega)} \right\rangle = \mathfrak{C} \{ J(\omega) + 4J(2\omega) \}, \quad (4.41)$$

mit der Kopplungsstärke \mathfrak{C} . Gleichung (4.41) wird als BPP-Ansatz bezeichnet. Je nach Dynamik der Probe muss eine geeignete Spektraldichte $J(\omega)$ gewählt werden. Auch wenn Gl. (4.38) ursprünglich für dipolar gekoppelte Systeme mit exponentieller Korrelationsfunktion hergeleitet wurde, wird Gl. (4.41) in der Literatur auch als Ansatz zur Beschreibung quadrupolar dominierter Systeme verwendet. Die Kopplungsstärke \mathfrak{C} enthält das Quadrat der Kopplungskonstante und ist konkret über

$$\mathfrak{C}_{\text{DD},I=1/2} = \frac{3}{20} \frac{\gamma_I^4}{r_{\text{IS}}^6} \left(\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \right)^2 \quad (4.42)$$

und

$$\mathfrak{C}_{\text{QP},I=1} = \frac{1}{15} \left(\frac{3eqeQ}{4\hbar} \right)^2 \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) = \frac{1}{15} \delta^2 \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad (4.43)$$

definiert [111], man beachte die Normierung von $J(\omega)$ in Gl. (4.35). Oft wird auch in der Literatur $J(\omega)$ auf π normiert, entsprechend ändert sich \mathfrak{C} um einen Faktor 2. Für kleine $\eta \ll 1$ wie in Abschnitt 4.3.3 erwähnt, kann der entsprechende Term in \mathfrak{C}_{QP} vernachlässigt werden. Die Kopplungsstärke $\mathfrak{C}_{\text{DD},I=1/2}$ gilt für die Wechselwirkung eines Spinpaares I und S . Unter Annahme eines monoexponentiellen Zerfalls der Korrelationsfunktionen mit $C(\tau) = e^{-\tau/\tau_c}$ erhält man:

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (4.44)$$

Dieser Ansatz wird Debye-Modell genannt, die entsprechende Spektraldichte im Folgenden als $J^{\text{Debye}}(\omega)$ bezeichnet. Die Spektraldichten haben in diesem Fall die Form einer Lorentz-Funktion.

Im Falle von DD-Wechselwirkung zeigt sich eine Besonderheit, die sich aus dem Mehrteilchencharakter dieser WW ergibt. Zusätzlich zu intramolekularer Wechselwirkung, die von der Rotation des Moleküls dominiert wird, gibt es noch einen Beitrag von intermolekularer Wechselwirkung, also DD-Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen. Diese intermolekulare WW enthält einen Translationsanteil, der speziell bei langen Zeiten (niedrigen Frequenzen bei $J(\omega)$) dominiert. Im Allgemeinen muss man also für die in dieser Arbeit gemessenen Spin-1/2-Kerne ^1H und ^{19}F die spektrale Dichte in

$$J(\omega) = J^{\text{inter}}(\omega) + J^{\text{intra}}(\omega) \quad (4.45)$$

zerlegen [119].

4.5 Modelle einiger Spektraldichten

An dieser Stelle sollen einige Modelle für Spektraldichten vorgestellt werden, die in der Dissertation verwendet werden. Die Gleichungen wurden, sofern nicht anders angemerkt, [120] und [112] entnommen.

Da die molekulare Dynamik gerade in unterkühlten Flüssigkeiten heterogen ist und die Korrelationsfunktionen keinen monoexponentiellen Abfall zeigen, gibt es verschiedene analytische und empirische spektrale Dichten, die eine Verteilung von Korrelationszeiten im Frequenzraum modellieren. Für viele Glasbildner eignet sich eine Beschreibung mit der empirischen Cole-Davidson-Spektraldichte (CD) [72]:

$$J^{\text{CD}}(\omega) = \frac{2 \sin(\beta_{\text{CD}} \arctan(\omega \tau_{\text{CD}}))}{\omega(1 + (\omega \tau_{\text{CD}})^2)^{\beta_{\text{CD}}/2}}. \quad (4.46)$$

Hier ist β_{CD} ein Breitenparameter, der die asymmetrische Verbreiterung der Spektraldichte zu hohen Frequenzen beschreibt. Für $\beta_{\text{CD}} = 1$ ist $J^{\text{CD}}(\omega) = J^{\text{Debye}}(\omega)$, lässt sich also zu einer Debye-Spektraldichte zurückführen. Für $\beta_{\text{CD}} < 1$ sinkt das Maximum der (CD)-Spektraldichte und der Hochfrequenzanteil wird breiter.

Ist die lokale Bewegung von einer festen (temperaturunabhängigen) Energiebarrierenverteilung dominiert, die durch Sprünge überwunden wird, so eignet sich eine Beschreibung mit einer Log-Gauß (LG) Verteilung [121, 122]:

$$J^{\text{LG}}(\omega) = \int_0^\infty G(\ln[\tau]) \frac{\tau}{1 + (\omega \tau)^2} d\ln \tau \quad (4.47)$$

mit der Korrelationszeitenverteilung $G(\ln[\tau])$:

$$G(\ln[\tau]) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sigma} \ln\left[\frac{\tau}{\tau_{\text{LG}}}\right]\right)^2\right], \quad (4.48)$$

in der τ_{LG} das Maximum der Korrelationszeitenverteilung angibt. Beispiele für Systeme, die dieser Verteilung unterliegen, sind ionenleitende Festkörper, in denen Ionen sprunghaft den Platz wechseln [122]. Außerdem wird diese Annahme auch zur Modellierung der Korrelationszeitenverteilung von β -Prozessen verwendet [87]. Die LG-Verteilung ist symmetrisch verbreitert auf der logarithmischen Frequenzachse, die Breite wird über den Parameter σ gegeben.

Eine auf der Nieder- sowie auf der Hochfrequenzseite asymmetrisch verbreiterte Spektraldichte wurde von Havriliak und Negami eingeführt:

$$J^{\text{HN}} = \frac{2 \cdot \sin\left[\beta_{\text{HN}} \arctan\left[\frac{(\omega \tau_{\text{HN}})^\alpha \cdot \sin\left[\frac{\pi\alpha}{2}\right]}{1 + (\omega \tau_{\text{HN}})^\alpha \cdot \cos\left[\frac{\pi\alpha}{2}\right]}\right]\right]}{\omega \left(1 + (\omega \tau_{\text{HN}})^{2\alpha} + 2(\omega \tau_{\text{HN}})^\alpha \cdot \cos\left[\frac{\pi\alpha}{2}\right]\right)^{\beta_{\text{HN}}/2}}. \quad (4.49)$$

Hier sind sowohl α als auch β_{HN} Breitenparameter. Gilt $\alpha = 1$, liegt eine CD-Spektraldichte vor, sind α und $\beta_{\text{HN}} = 1$ eine Debye-Spektraldichte. Die HN-Spektraldichte erlaubt eine sehr flexible Anpassung an einen Datensatz, benötigt jedoch im Vergleich zur CD-Spektraldichte einen freien Parameter mehr für den Fit.

Liefert intermolekulare Relaxation einen Beitrag zur gesamten Spektraldichte, wie es bei dipolar gekoppelten Systemen der Fall ist, kann über den intermolekularen Anteil der Korrelationsfunktion eine Translationskorrelationszeit eingeführt werden, die den Translationsanteil der molekularen Dynamik beschreibt. Diese ist, da der Korrelationsabfall nun auch

von der Fluktuation der Spinabstände abhängt [112], mit dem Selbstdiffusionskoeffizient der betrachteten Moleküle verknüpft:

$$\tau_{\text{trans}} = \frac{d^2}{D_I + D_S}. \quad (4.50)$$

Im Falle einer einfachen Flüssigkeit ist $D_I + D_S = 2D$. Die Länge d gibt den kleinstmöglichen Abstand zweier Moleküle an und ist in guter Näherung der Radius eines Moleküls. Für Abstände kleiner d ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit Null. Ein frühes Modell einer isotropen Translationsbewegung mit τ_{trans} wurde von A. Abragam aufgestellt [112] und lässt sich über

$$J^{\text{Abr}}(\omega) = 3\tau_{\text{trans}} \int_0^\infty (B_{2/3}(x))^2 \frac{x}{x^4 + \omega^2 \tau_{\text{trans}}^2} dx \quad (4.51)$$

ausdrücken, wobei $B_{2/3}(x)$ eine Besselfunktion ist. In diesem Modell bewegen sich sphärische Teilchen mit Durchmesser d isotrop mittels Translationsdiffusion und beeinflussen sich gegenseitig nicht. Der Kernspin sitzt in der Mitte der Sphäre, Teilchen können sich interpenetrieren, allerdings wird dieser Beitrag zur Spektraldichte nicht berücksichtigt. Eine realistischere Erweiterung dieses Modells ist das Force-Free-Hard-Sphere (FFHS) Modell, welches, wie der Name verdeutlicht, harte Kugeln modelliert, und von Ayant et al. 1975 eingeführt wurde [123]. Die Teilchen bewegen sich nun nicht mehr unabhängig voneinander, sondern werden bei einem Abstand d zueinander reflektiert. Daher unterscheidet sich die FFHS-Spektraldichte von $J^{\text{Abr}}(\omega)$ bei kleinen Verschiebungen, also kurzen Zeiten und damit im Hochfrequenzanteil. Für lange Zeiten (große Verschiebungen) verschwindet der Einfluss der harten Kugelschalen und die Bewegung ist rein diffusiv. Die zugehörige normierte Spektraldichte ergibt sich zu

$$J^{\text{FFHS}}(\omega) = \frac{54}{\pi} \int_0^\infty \frac{x^2}{81 + 9x^2 - 2x^4 + x^6} \frac{x^2 \tau_{\text{trans}}}{x^4 + (\omega \tau_{\text{trans}})^2} dx. \quad (4.52)$$

Weitere Modifikationen dieser Gleichung sehen eine dezentrale Position des Kernspins in der Kugel vor und berücksichtigen Exzentrizitätseffekte. Für die Analysen in dieser Arbeit wurde jedoch das einfache FFHS-Modell verwendet, auch um zusätzliche freie Parameter zu vermeiden. Eine detaillierte qualitative und quantitative Behandlung translatorischer Beiträge zur Spektraldichte findet sich in [124].

Spektrale Dichten können durch Multiplikation mit ω außerdem als Suszeptibilität dargestellt werden, dies wird in Kap. 5.4 ausführlich thematisiert. In dieser Darstellung sind die verschiedenen Formen der spektralen Dichten leichter ersichtlich, sie wird deshalb an dieser Stelle zur Verdeutlichung schon verwendet.

In Abb. 4.4 sind die verschiedenen Spektraldichten für ein jeweiliges $\tau = 1$ als Funktionsparameter gezeigt. Aufgrund der unterschiedlichen Form der Spektraldichten sind sie zueinander verschoben, die Korrelationszeit der jeweiligen Verteilung kann nicht direkt mit anderen verglichen werden.

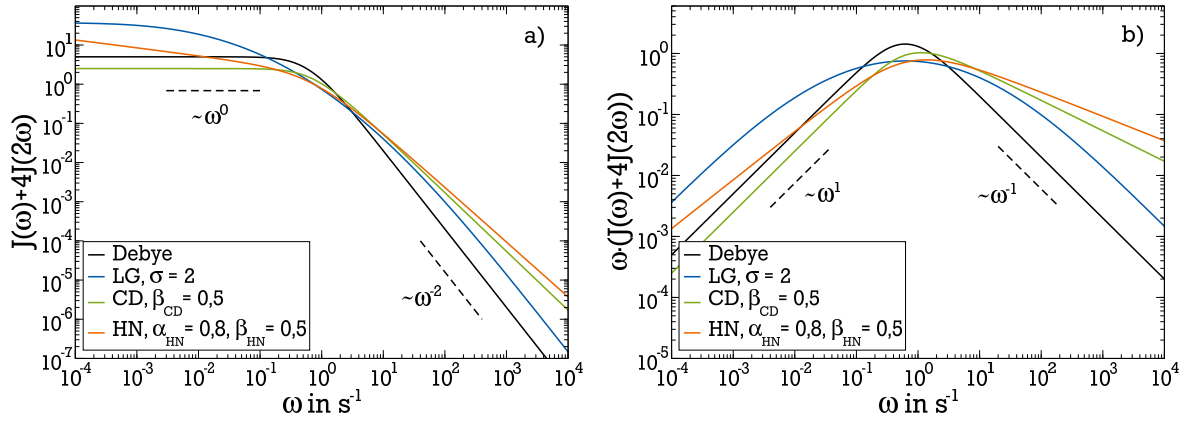


Abb. 4.4: a) Vergleich verschiedener spektraler Dichten mit gleichem Funktionsparameter τ . $J^{\text{Debye}}(\omega)$ und $J^{\text{LG}}(\omega)$ sind symmetrisch, $J^{\text{CD}}(\omega)$ und $J^{\text{HN}}(\omega)$ asymmetrisch verbreitert. b) Gleiche Modelle in Suszeptibilitätsdarstellung, spektrale Breite des Modells und Position des Maximums können direkt verglichen werden.

Die in Abb. 4.4 a) gezeigten Spektraldichten weisen unterschiedliches Verhalten bei hohen sowie niedrigen Frequenzen auf. Betrachtet man eine Debye Spektraldichte $J^{\text{Debye}}(\omega)$, siehe Gl. (4.44), findet man zwei Grenzfälle: bei hohen Frequenzen ist $J^{\text{Debye}}(\omega) \propto \omega^{-2}$, bei niedrigen Frequenzen ist $J^{\text{Debye}}(\omega)$ konstant. Dies gilt ebenso für $J^{\text{LG}}(\omega)$, allerdings ist hier im Vergleich zur Debye Spektraldichte in Abb. 4.4 a) ein deutlicher Zusatzbeitrag bei hohen und niedrigen Frequenzen vorhanden, was in der Suszeptibilitätsdarstellung in Abb. 4.4 b) in einer breiteren Form resultiert. Die $J^{\text{LG}}(\omega)$ Spektraldichte ist wie $J^{\text{Debye}}(\omega)$ symmetrisch in der Suszeptibilitätsdarstellung auf einer log-log-Skala. Im Gegensatz dazu sind $J^{\text{CD}}(\omega)$ und $J^{\text{HN}}(\omega)$ asymmetrisch verbreitert. Bei $J^{\text{CD}}(\omega)$ ist der Hochfrequenzanteil abhängig vom Breitenparameter und daher, für $\beta_{CD} < 1$, nicht proportional zu ω^{-2} sondern verläuft flacher, siehe Abb. 4.4 a). Das Niederfrequenzverhalten entspricht dem von $J^{\text{Debye}}(\omega)$. Die Spektraldichte $J^{\text{HN}}(\omega)$ hat im Vergleich dazu sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Frequenzen einen Zusatzbeitrag und ist damit in der Suszeptibilität auf beiden Flanken verbreitert.

Um Daten verschiedener Messungen und Auswertungen vergleichen zu können, muss eine geeignete mittlere Korrelationszeit gewählt werden. Das kann zum einen das arithmetische Mittel τ_a sein, das mittlere logarithmische τ_m oder die zum Maximum der entsprechenden Suszeptibilität (vgl. Kap. 5.4) zugehörige τ_{peak} . Bei sehr breiten Verteilungen gibt die erste Variante Korrelationszeiten aus, die weit vom Schwerpunkt der Korrelationszeitenverteilung liegen [122]. Im Folgenden wird τ_{peak} verwendet um Ergebnisse zu quantifizieren und alle ermittelten Korrelationszeiten entsprechend umgerechnet. Für symmetrische Suszeptibilitäten wie der LG-Verteilung oder der Debye-Suszeptibilität entspricht der Funktionswert schon der Peak-Korrelationszeit, für das CD-Modell kann es via

$$\tau_{\text{peak}} = \tau_{\text{CD}} \cdot \left(\tan \left[\frac{\pi}{2(\beta_{\text{CD}} + 1)} \right] \right)^{-1} \quad (4.53)$$

bestimmt werden [125]. Für Korrelationszeiten aus KWW-Anpassungen kann τ_{peak} empirisch errechnet werden [126]:

$$\tau_{\text{peak}} = (1.7851 + 0.87052\beta_{\text{KWW}} + 0.028836\beta_{\text{KWW}}^2 + 0.11391\beta_{\text{KWW}}^3)\tau_{\text{KWW}}. \quad (4.54)$$

4.6 NMR-Zugang zu Korrelationsfunktionen

Um die Dynamik eines Systems zu charakterisieren, eignet sich die zeitliche Korrelationsfunktion $C(\tau)$ einer geeigneten Größe. Einige NMR-Experimente wie FC-Relaxometrie erlauben den Zugriff auf $C(\tau)$ indirekt mittels Gl. (4.41) durch das Messen von $T_1(\omega)$ und $T_1(T)$. In anderen Experimenten wie dem Stimulierten Echo (STE) kann $C(\tau)$ direkt in der Zeitdomäne gemessen werden.

4.6.1 Field-Cycling

Field-Cycling-Relaxometrie erlaubt über das frequenzabhängige Messen von T_1 Zugriff auf $J(\omega)$, die Fouriertransformation von $C(\tau)$, siehe Gl. (4.35). Anhand von ^1H -FC-NMR soll dieser Zugang zur Korrelationsfunktion erläutert werden.

Dazu wird $T_1(\omega)$ in einem geeigneten Temperatur- und Feldbereich gemessen, die Relaxationsrate $R(\omega) = 1/T_1(\omega)$ ist dann nach Gl. (4.41) proportional zu $(J(\omega) + 4J(2\omega)) \equiv J_{\text{NMR}}(\omega)$. Fouriertransformiert man nun $R(\omega)$, erhält man nach Gl. (4.35) eine Größe die proportional zur Summe der entsprechenden Autokorrelationsfunktionen des betrachteten Systems ist. Die korrelierte Größe ist in diesem Fall mit $I = 1/2$ die Fluktuation von DD-WW, die jeder Spin erfährt. Man erhält also die gesamte Korrelationsfunktion, die für die Relaxation der Probe verantwortlich ist. Im Falle von dipolarer Wechselwirkung hat diese einen inter- und einen intramolekularen Anteil, $J(\omega) = J_{\text{inter}}(\omega) + J_{\text{intra}}(\omega)$.

Als Ergebnis der Fouriertransformation erhält man hier also entsprechend die Summe aus zwei Korrelationsfunktionen, die einerseits den Korrelationsabfall durch Rotation und Translation (inter) und andererseits den Korrelationsabfall durch reine Rotation (intra) beschreiben. Der Translationsanteil dominiert bei langen Zeiten, also kleinen Frequenzen, in der Spektraldichte [95, 119, 124].

Die DD-WW zwischen zwei Kernspins ist abhängig von der Orientierung des Verbindungsvektors zum äußeren Feld \vec{B}_0 , vgl. Abschnitt 4.3.2, und von deren Abstand. Die Orientierung der Verbindungsvektoren wird über Kugelflächenfunktionen $Y_{2m}(\theta(t), \varphi(t))$ der zweiten Ordnung berücksichtigt, wobei θ und φ die jeweiligen Raumwinkel angeben. Es ergibt sich für die intermolekulare Korrelationsfunktion [112]:

$$C_{\text{inter}}(t) \propto \left\langle \frac{Y_{2m}(\theta(0), \varphi(0)) \cdot Y_{2m}(\theta(t), \varphi(t))}{r^3(0) \cdot r^3(t)} \right\rangle, \quad (4.55)$$

die also sowohl den zeitlich variablen Abstand der Dipole $r(t)$, als auch deren Orientierung über $Y_{2m}(\theta(t), \varphi(t))$ korreliert.

Zur Analyse der ^1H - und ^{19}F -FC-Daten in dieser Arbeit wurde das rein translatorische FFHS-Modell für die intramolekulare Spektraldichte gewählt. Dies ist eine Näherung, die davon ausgeht, dass der Rotationsanteil von C_{inter} die gleiche spektrale Form wie der von C_{intra} aufweist, und beide bei Anpassung der Messdaten in einer Rotationskorrelationsfunktion absorbiert werden können.

Für die intramolekulare Korrelationsfunktion zweier Kernspins erhält man

$$C_{\text{intra}}(t) \propto \left\langle \frac{Y_{2m}(\theta(0), \varphi(0)) \cdot Y_{2m}(\theta(t), \varphi(t))}{r_{\text{IS}}^6} \right\rangle, \quad (4.56)$$

mit einem festen mittleren Kernabstand r_{IS} in der Probe, wie bereits in Gl. (4.35) eingeführt. Da bei isotropen Flüssigkeiten $Y_{2m}(\theta(t), \varphi(t))$ unabhängig von m und φ ist [112, 124], lässt sich der Ausdruck zu

$$C_{\text{intra}}(t) \propto C_2(t) \propto \langle P_2(\cos[\theta(0)]) P_2(\cos[\theta(t)]) \rangle \quad \text{mit} \quad P_2(x) = 3x^2 - 1 \quad (4.57)$$

vereinfachen, $C_{\text{intra}}(t)$ ist proportional zu $C_2(t)$, in der Orientierungen über das zweite Legendrepolynom korreliert werden. Für viskose molekulare Flüssigkeiten ist, wie bereits in Kap. 2 diskutiert, $C_2(t)$ in der Regel nichtexponentiell, die zugehörige Spektraldichte $J(\omega)$ kann empirisch über bereits in Abschnitt 4.5 diskutierte Modelle beschrieben werden.

Das Errechnen von Korrelationsfunktionen aus FC Daten wurde in einigen Literaturarbeiten an verschiedenen Systemen demonstriert [95, 119]. Insbesondere konnte $C_{\text{intra}}(t)$ und damit $C_{\text{inter}}(t)$ in [127] durch Verdünnungsexperimente mit deuterierten Homologen isoliert und dadurch der Beitrag von beiden experimentell nachgewiesen werden.

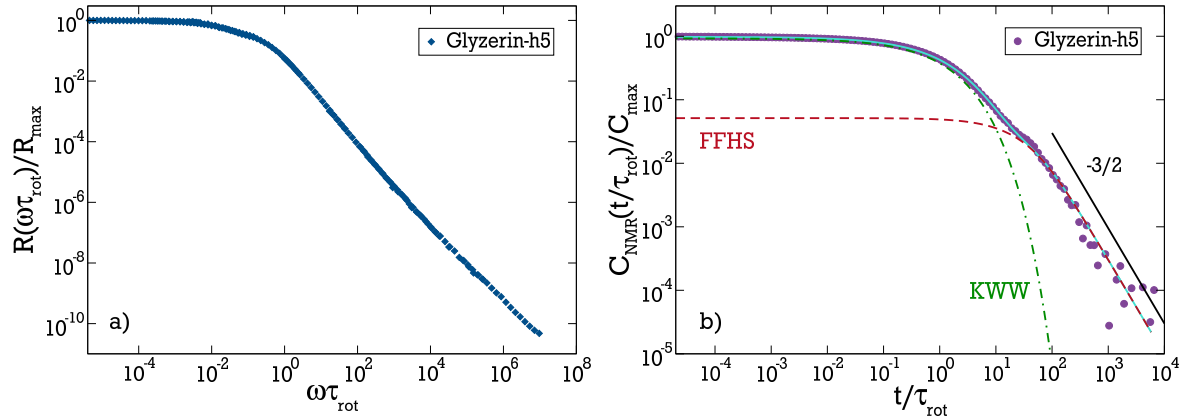


Abb. 4.5: ^1H -FC-Messungen an teildeutertem Glyzerin-h5. Gezeigt ist a) die Masterkurve einer Relaxationsrate $R(\omega) \propto J(\omega)$ in einem Temperaturbereich von 360 bis 200 K und b) deren Fouriertransformation nach dem Filon-Algorithmus. Entsprechend den Annahmen im Text ist C_{FC} als Summe einer Rotations- und einer Translationskorrelationsfunktion angepasst, die hier als KWW-Funktion und FFHS-Modell parametrisiert wurden. Die schwarze Linie ist ein Potenzgesetz mit der Steigung $-3/2$ in log-log-Darstellung.

In Abb. 4.5 ist ein Beispiel der Relaxationsrate $R(\omega)$ von teildeutertem Glyzerin gezeigt. Diese ist proportional zur Spektralen Dichte und in Abb. 4.5 a) unter Ausnutzung des TTS (vgl. Kap. 2) aus mehreren gemessenen Temperaturen zusammengesetzt, als Referenztemperatur dient 270 K. Können solche Masterkurven gebildet werden, so ist bei den in dieser Arbeit durchgeführten FC-Experimenten die spektrale Dichte in über zehn Dekaden in der Zeit zugänglich. Die Konstruktion von Masterkurven wird in Kap. 5 noch einmal aufgegriffen. Die Korrelationsfunktion in Abb. 4.5 b) ist die Fouriertransformierte, die mittels Filon-Algorithmus [88] aus den Daten in Abb. 4.5 a) errechnet wurde. Die erhaltene Korrelationsfunktion $C_{\text{FC}}(t)$ ist über eine mit $\tau_{\text{rot}}(270\text{ K})$ reduzierte Zeitachse aufgetragen. Die Anpassung erfolgte mit einer KWW-Funktion für den Rotationsanteil und dem FFHS-Modell für den Translationsanteil [128]. Wie bereits erwähnt begründet dies in der Annahme, dass

der Rotationsanteil von C_{inter} und C_{intra} zusammen mit einer Rotationskorrelationsfunktion angepasst werden können, $C_{\text{FC}}(t) = C_{\text{rot}} + C_{\text{trans}}$. Die Daten zeigen insbesondere das erwartete Potenzgesetz der Translationsbewegung bei langen Zeiten ($C_{\text{trans}} \propto -\frac{3}{2}$ in log-log-Darstellung) [128].

Da Glyzerin und entsprechende ^1H -FC-Messungen ausführlich in der Literatur diskutiert sind, wird an dieser Stelle auf eine weitere quantitative Auswertung verzichtet. Glyzerin wird auch im Folgenden als ein Modellsystem herangezogen, um experimentelle Vorgehensweisen zu erläutern und Literaturvergleiche anzustellen. Im Verlauf dieser Arbeit werden feldabhängige SGR-Daten bevorzugt in der Suszeptibilitätsdarstellung analysiert, die einen einfachen Zugriff auf Peak-Korrelationszeiten erlaubt.

4.6.2 ^2H und ^7Li Stimulierte-Echo-Experimente

In ^2H - und ^7Li -NMR, in denen die QP-WW dominiert, ist der sin- und cos-Anteil der $C_{2,0}(t)$ Korrelationsfunktion direkt in der Zeitdomäne messbar. Dazu werden in dieser Arbeit Stimulierte-Echo-Experimente (STE-Experimente) durchgeführt, diese geben Zugang zu Korrelationszeiten in einem Bereich von 10^{-4} bis 10^2 Sekunden [72].

Für ^2H wird näherungsweise die Rotationskorrelationsfunktion $C_{\text{rot}}(t)$ gemessen, da die korrelierten Quadrupolfrequenzen nur vom jeweiligen Winkel des EFG zum äußeren Magnetfeld und damit von der Molekülorientierung abhängen, siehe Abschnitt 4.3.3. Für ^7Li -STE-Experimente werden Quadrupolfrequenzen korreliert, die sich aufgrund der Änderung der chemischen Umgebung durch Bewegung des Lithiumions oder der umgebenden Matrix ändern. Dipolare Effekte und heteronukleare Kopplung im Falle von ^7Li -NMR werden an geeigneter Stelle diskutiert.

Die STE lassen sich in das Spin-Alignment- und das Zeeman-Experiment (SA und Z) unterteilen. Beides sind 3-Puls-Experimente, die jeweils aus zwei Evolutionszeiten t_e und einer Mischzeit t_m in Form von Puls - t_e - Puls - t_m - Puls - t_e bestehen. Nach der Evolutionszeit wird die Magnetisierung während t_m gespeichert, je nach Phasensetzung der Pulsfolge im \hat{I}_z -Operator (Zeeman-Zustand) oder im Spin-Alignment-Zustand des Systems. Der Korrelationsabfall erfolgt während t_m nur durch die Bewegung der betrachteten Kerne, sofern Relaxationseffekte vernachlässigt werden können. Damit erhält man zwei zugängliche Korrelationsfunktionen [72, 129]:

$$C_2^{\text{ss}}(t_e, t_m) = \langle \sin[\omega_Q(0)t_e] \cdot \sin[\omega_Q(t_m)t_e] \rangle \quad (4.58)$$

für das Spin-Alignment- und

$$C_2^{\text{cc}}(t_e, t_m) = \langle \cos[\omega_Q(0)t_e] \cdot \cos[\omega_Q(t_m)t_e] \rangle \quad (4.59)$$

für das Zeeman-STE. Ersteres ist für kleine $\omega_Q t_e$, also $\sin(x) \approx x$, nach Gl. (4.31) und Gl. (4.57) proportional zu $C_2(t)$. Voraussetzung hierfür ist ein Asymmetrieparameter $\eta = 0$. Will man also mittels STE-Messungen die Rotationskorrelationsfunktion $C_2(t)$ bestimmen, müsste $C_2^{\text{ss}}(t_e \rightarrow 0, t_m)$ gemessen werden. Gleiches gilt für die entsprechende Korrelationszeit τ_c von $C_2(t)$. Im Allgemeinen ist die gemessene Korrelationszeit τ in STE-Experimenten abhängig von der Art des Echos und der verwendeten Evolutionszeit. Über die Evolutionszeitabhängigkeit der STE kann τ_c bestimmt werden, abhängig davon wie gut die Bedingung

$\sin(\omega_Q t_e) \approx \omega_Q t_e$ erfüllt ist. Nach Gl. (4.31) hängt dies neben t_e von dem δ der jeweiligen Probe ab, in [130] ist als Abschätzung $\delta t_e \leq 2$ für $\tau(t_e) \approx \tau_c$ gegeben. Für ^2H -NMR und einer C-D Bindung mit $\delta \approx 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$, wie sie in dieser Arbeit vorliegt, entspricht dies $t_e \lesssim 2,5 \mu\text{s}$. Sowohl in [130] als auch in [129] wurden zur Bestimmung von τ_c mehrere Evolutionszeiten $t_e \leq 10 \mu\text{s}$ gemessen und die entsprechenden $\tau(t_e)$ gegen 0 extrapoliert. In [36] wurde der Wert bei kleinstem $t_e = 2 \mu\text{s}$ verwendet. Aufgrund einer kürzest möglichen Evolutionszeit von $t_e = 2 \mu\text{s}$ und einer durch niedrige Signalstärke bedingte Streuung der Korrelationszeiten wurden in dieser Arbeit die kleinsten τ der SA-Messungen gemittelt und als τ_c angenommen, für Details sihe Kap. 8.3.3. Auch die Form von $C_2^{ss}(t_e, t_m)$ und $C_2^{cc}(t_e, t_m)$ hängt von der Evolutionszeit ab. Dies wird deutlicher, wenn beide Gleichungen mittels Additionstheorem in

$$C_2^{ss, cc}(t_e, t_m) = \left\langle \frac{1}{2} \cos[(\omega_Q(0) - \omega_Q(t_m))t_e] \pm_{\text{SA}}^Z \frac{1}{2} \cos[(\omega_Q(0) + \omega_Q(t_m))t_e] \right\rangle \quad (4.60)$$

umgewandelt werden. Der hintere Term gibt Restkorrelationen F_∞ an, die für lange Evolutionszeiten und isotrope Bewegung verschwinden.

Die Anfangsamplitude F_0 der normierten Korrelationsfunktion ist 0 für $C_2^{ss}(t_e = 0, t_m)$ und 1 für $C_2^{cc}(t_e = 0, t_m)$. Für beide Funktionen gilt der Grenzwert $F_0 = 1/2$ für große t_e , gegeben durch den ersten Term in Gl. (4.60). In Abb. 4.6 sind simulierte F_0 und simulierte F_∞

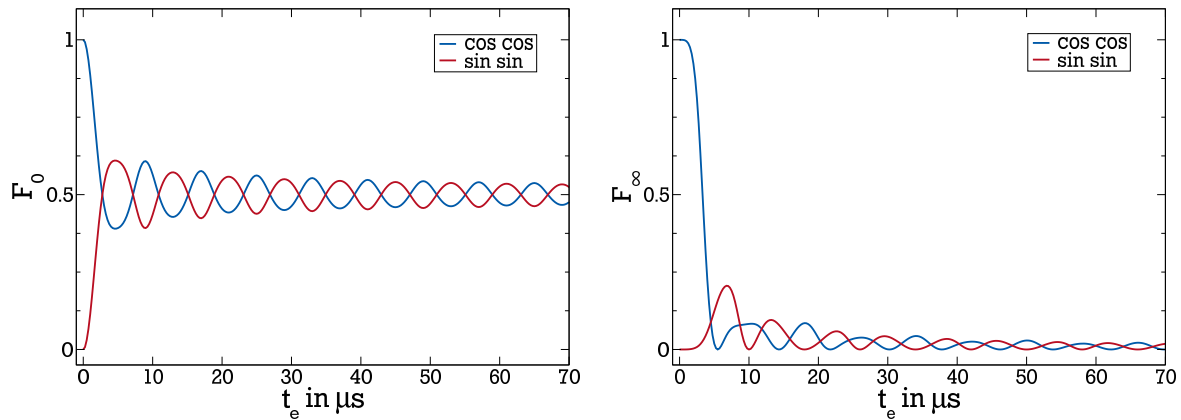


Abb. 4.6: Simulierte Anfangsamplitude und Restkorrelation eines Z- bzw. SA-STE-Experiments für isotrope Rotation und $\delta = 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$. Relaxationseffekte sind nicht berücksichtigt.

für einen Anisotropieparameter $\delta = 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$ bei isotroper Bewegung über die Evolutionszeit aufgetragen. Die Simulationen erfolgten mit einem C-Programm, welches von M. Vogel zur Verfügung gestellt wurde. Die Evolutionszeitabhängigkeiten von F_0 und F_∞ entsprechen Gl. (4.60). Abweichungen von diesem Verhalten für isotrope Bewegung lassen sich nutzen, um Aussagen über den Bewegungsmechanismus einer Probe zu machen. Insbesondere die Restmagnetisierung ist empfindlich auf Anisotropien im Bewegungsmechanismus, wie z.B. einer eingeschränkten Sprunggeometrie [72, 113]. Zudem kann anhand des bekannten Verlaufs von Anfangs- und Restmagnetisierung die Anzahl der freien Parameter bei der Anpassung von STE-Messdaten reduziert werden.

Die STE-Daten in dieser Arbeit werden für ^2H - und ^7Li -Messungen mit einer gestreckt exponentiellen Funktion $C_2^{\text{ss}, \text{cc}}(t_m)$ angepasst, die Anfangsamplitude und Restkorrelation sowie Relaxation (R) und Spindiffusion (SD) berücksichtigt:

$$C_2^{\text{ss}, \text{cc}}(t_m) = M_0 \cdot \left((1 - F'_\infty) \exp \left[- \left(\frac{t_m}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{\beta_{\text{STE}}} + F'_\infty \right] \right) \cdot S^{\text{R}}(t_m) \cdot S^{\text{SD}}(t_m). \quad (4.61)$$

Dabei sind $S^{\text{R}}(t_m)$ und $S^{\text{SD}}(t_m)$ zusätzliche gestreckt exponentielle Abfälle durch Relaxation und Spindiffusion, M_0 die Anfangsmagnetisierung, und F'_∞ die Restkorrelation anteilig an F_0 , $F'_\infty = F_\infty/F_0$. Für eine normierte Fitfunktion gilt $M_0 = F_0$. Der Relaxationsabfall erfolgt für Z-STE mit der SGR-Zeit T_1 und dem entsprechenden KWW-Streckungsparameter, für STE der Spin-Alignment-Ordnung mit der quadrupolaren Relaxationszeit $T_{1,Q}$, die den Zerfall des Alignment-Zustandes charakterisiert [131]. Diese ist in der Größenordnung von T_1 , kann aber nicht unabhängig gemessen werden. In den entsprechenden Anpassungen für $C_2^{\text{ss}}(t_m)$ ist $T_{1,Q}$ ein zusätzlicher Fitparameter.

Der Term zur Berücksichtigung der Spindiffusion ist für die durchgeführten ^2H Messungen aufgrund der kleinen Dipolkopplung (kleines gyromagnetisches Verhältnis) nicht relevant. Für alle ^7Li -Messungen wurde der Abfall bei tiefen Temperaturen (kein Korrelationsabfall durch Dynamik) getrennt gemessen und als KWW-Funktion parametrisiert. Bei den Anpassungen der STE-Abfälle zu höheren Temperaturen wurden diese Parameter dann fest übernommen. Die Anpassung von $C_2^{\text{ss}, \text{cc}}(t_m)$ mit Gl. (4.61) liefert Korrelationszeiten, die sich mittels Gl. (4.54) in τ_{peak} umrechnen lassen.

Der Einfluss der Evolutionszeit auf den Korrelationsabfall für ^2H -STE-Experimente kann noch weitergehend analysiert werden. Betrachtet man in Gl. (4.60) den Term $\omega_Q(0) - \omega_Q(t_m)$ wird deutlich, dass Korrelationsverluste bei gegebenem t_e nur für ausreichend große Änderungen der Quadrupolfrequenzen $\omega_Q(\theta)$ auftreten. In anderen Worten, die Winkeländerung bei einer Sprungbewegung während t_e muss ausreichend groß sein, um in dieser Zeit einen Korrelationsverlust zu erzeugen. Variiert man nun t_e zu längeren Zeiten, reichen immer kleinere Winkeländerungen für einen Abfall der Korrelationsfunktion. Das Experiment wird also sensitiver für Kleinwinkelsprünge, je größer t_e gewählt wird.

Geht man von einem *random walk* mit einem festen Sprungwinkel φ als Bewegung der betrachteten Moleküle aus, misst man demnach für hinreichend lange Evolutionszeiten die reine Korrelationsfunktion des elementaren Rotationssprungs mit der Korrelationszeit τ_{jump} . Nach [129] gilt der Zusammenhang

$$\frac{\tau(t_e \rightarrow \infty)}{\tau(t_e \rightarrow 0)} = \frac{\tau_{\text{jump}}}{\tau_c} = \frac{3 \sin^2[\varphi]}{2}. \quad (4.62)$$

Experimentell lässt sich also aus $\tau(t_e)$ für lange Evolutionszeiten τ_{jump} bestimmen, da die Sprungkorrelationszeit der Limes der evolutionszeitabhängigen Korrelationszeiten ist. Aus der Extrapolation von $\tau(t_e)$ zu $t_e = 0$ erhält man τ_c (im Falle von SA-STE-Experimenten). Damit lässt sich der mittlere Sprungwinkel einer elementaren Reorientierung experimentell bestimmen. Liegen Sprungwinkelverteilungen vor, wird die Analyse komplexer und die Messdaten müssen durch Simulationen angepasst werden [129]. Eine ausführliche Arbeit zu evolutionszeitabhängigen ^2H -STE-Experimenten am Modellsystem Glycerin findet sich in [129].

Im Falle von ^7Li -STE-Experimenten ist zu beachten, dass der anliegende EFG nicht wie bei ^2H -Kernen durch die Bindungsachse gegeben ist, sondern von den umgebenden Nachbarn bestimmt wird. Bewegt sich ein Deuteron nicht, bleibt auch der Bindungsvektor konstant und ω_Q ändert sich nicht. Verharrt ein Lithiumatom an einer Stelle, kann sich trotzdem in weichen Systemen die umgebende Matrix und damit ω_Q ändern. Dies ist insbesondere für Polymerelektrolyte mit einer beweglichen Polymermatrix der Fall. Somit bildet ein ^7Li -STE gleichzeitig die Dynamik des Ions und die Veränderung der chemischen Umgebung durch die Reorientierung des umgebenden Materials ab. Daher müssen Resultate solcher STE-Messungen umsichtig interpretiert werden [36]. Zusätzlich unterliegen die ^7Li -Ionen in solchen Systemen einer Verteilung von Anisotropie- und Asymmetrieparametern, die sich, im Gegensatz zu ^2H -STE-Experimenten, zeitlich verändern können.

Eine weitere Besonderheit der ^7Li -NMR ist die relativ große DD-WW, die im Vergleich zu ^2H -NMR zu einer effektiven Spindiffusion führen kann. Diese sorgt für einen zusätzlichen Abfall der STE, typischerweise liegt dieser bei den untersuchten Proben im Sekundenbereich. Wie oben beschrieben wird dieser Abfall bei tiefen Temperaturen getrennt erfasst und als fester Parameter in allen Fits verwendet.

4.7 NMR-Spektren

Durch Fouriertransformation des Zeitsignals nach einem 90° -Puls kann ein NMR-Spektrum erzeugt werden. Das Spektrum $S(\omega)$ des Zeitsignals $Z(t)$ kann über

$$S(\omega) = \int_0^{+\infty} Z(t)e^{i\omega t} dt \quad (4.63)$$

berechnet werden. Im Falle eines monoexponentiellen Zerfalls von $Z(t)$ und einer Zeitkonstanten T_2 der Dephasierung der Spins gilt

$$S(\omega) = \frac{\lambda}{\lambda^2 + (\omega - \omega_0)^2}, \quad (4.64)$$

$S(\omega)$ ist eine Lorentzfunktion mit λ als Breite auf halber Höhe des Signals (*full width half maximum*, FWHM) und dem Maximum bei der Resonanzfrequenz ω_0 [110]. Interne Wechselwirkungen verändern die Form des Spektrums maßgeblich.

NMR-Spektren enthalten sowohl Informationen über die Struktur als auch über die Dynamik einer Probe. Die Positionen der Peaks im Spektrum beispielsweise lassen sich anhand der chemischen Verschiebung unmittelbar einer chemischen Spezies zuordnen. Die Dynamik einer Probe ist über die temperaturabhängige Veränderung der Spektren zugänglich. Durch sogenannte Linienformanalysen lässt sich die Verlangsamung der molekularen Bewegung analysieren. Prinzipiell wird dabei der Übergang von einer schmalen Lorentzlinie bei hohen Temperaturen (alle internen WW sind ausgemittelt, die Dynamik ist schnell) zu einer breiten statischen Linie bei tiefen Temperaturen (langsame Dynamik, nichtgemittelte WW) analysiert.

Da die Analyse der Linienform und ihres Temperaturverhaltens von der dominierenden Wechselwirkung und dem Kernspin I abhängt, werden im Folgenden die Grundlagen für die drei in dieser Arbeit relevanten Fälle erörtert: dipolar verbreiterte Spektren (^1H -NMR, PE), ^2H -Spektren (IL) und Spektren von Spin-3/2-Kernen wie ^7Li (PE).

Ist die molekulare Dynamik einer Probe schnell auf der Zeitskala des Experiments, so mitteilt sich die interne WW heraus und es kommt zu einer Verschmälerung der Resonanzlinie, man spricht von Bewegungsmittelung. Im sogenannten *Grenzfall schneller Bewegung*, also für Korrelationszeiten viel kürzer als die inverse Kopplungskonstante ($\tau \ll 1/C$), ist die Linienbreite dann nur noch durch die SSR-Zeit T_2 bestimmt. Dies ist z. B. bei Flüssigkeiten der Fall, hier liegt die Korrelationszeit im Bereich von Pikosekunden. Die messbare Linienbreite hängt auch über Gl.(4.15) von der Homogenität des Spektrometers ab.

Bei tiefen Temperaturen, bei denen die molekulare Dynamik hinreichend langsam ist, wird die Linienform statisch. Das Spektrum verändert bei weiterer Abkühlung seine Form nicht mehr. Die Form der Resonanzlinie ist dann durch die dominierende Wechselwirkung und die Verteilung und Ausrichtung der Wechselwirkungstensoren in der Probe gegeben. Für die vorliegende Dissertation sind drei typische statische Linienformen relevant: ein dipolar verbreitertes Spektrum, ein ^2H -Pake-Spektrum und ein ^7Li -Spektrum mit Satelliten- und Zentrallinienübergang. Für dipolar gekoppelte Systeme zeigt das Spektrum Beiträge der Kopplung jedes Spins mit allen Wechselwirkungspartnern, eine strikte Berechnung des Spektrums aus den entsprechenden Hamiltonoperatoren ist deshalb nicht praktikabel. Sie würde die Diagonalisierung einer Wechselwirkungsmatrix mit $(2I+1)^n$ Einträgen erfordern, dabei ist n die Anzahl der gekoppelten Spins. Das Spektrum kann über dessen zweites Moment M_2 beschrieben werden, der mittleren quadratischen Abweichung der Beiträge vom Schwerpunkt des Spektrums. Dieses ist für homonukleare Wechselwirkung über

$$M_2 = \frac{3}{4} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3\cos^2[\theta_k])^2}{r_k^6} \quad (4.65)$$

gegeben [132], wobei r_k den Abstand zweier Spins und θ_k den entsprechenden Winkel zum äußeren Magnetfeld angibt. Für viele isotrop verteilte Wechselwirkungspartner ergibt sich eine Gaußform des Spektrums, siehe Abb. 4.7 a), dessen Breite auf halber Höhe $\Delta = 2\sqrt{2\ln 2} \sqrt{M_2}$ ist. In dipolar gekoppelten Systemen, in denen die Wechselwirkung einiger benachbarter Spins dominiert, finden sich Abweichungen von der Gaußform.

Für ^2H -NMR-Spektren dominiert die QP-WW, für deren Form ist der Winkel θ_Q des EFG-Tensors zu \vec{B}_0 an jedem ^2H -Kern¹, der Asymmetrieparameter η und der Anisotropieparameter δ relevant. Ist der Asymmetrieparameter $\eta = 0$, können die vorkommenden Orientierungen aus einem einfachen Pulvermittel errechnet werden. Mit den entsprechenden Quadrupolfrequenzen aus Gl. (4.31) ergibt sich die typische Pakeform eines Deuteronenspektrums [133], siehe Abb. 4.7 b). Die Singularitäten des Pake-Spektrums liegen bei $\pm\delta/2$, der Anisotropieparameter und damit die Kopplungskonstante können direkt aus dem Tieftemperaturpektrum abgelesen werden. An den Singularitäten ist $\theta_Q = 90^\circ$, bei ω_0 ist $\theta_Q = 54.74^\circ$ und an den Rändern des Spektrums ist $\theta_Q = 0^\circ$. Im Experiment sind die Resonanzlinien leicht dipolar verbreitert, was zu einer endlichen Höhe der Singularitäten führt.

Im Falle von ^7Li -NMR setzt sich das Spektrum aus zwei Beiträgen zusammen. Da ^7Li ein Spin-3/2-Kern ist, gibt es sowohl zwei Satelliten- als auch einen Zentrallinienübergang, siehe Abb. 4.2. Für Störungen erster Ordnung sind erstere quadrupolar und letzterer dipolar

¹ Bei C-D-Bindungen der Winkel des Richtungsvektors der chemischen Bindung zu \vec{B}_0 .

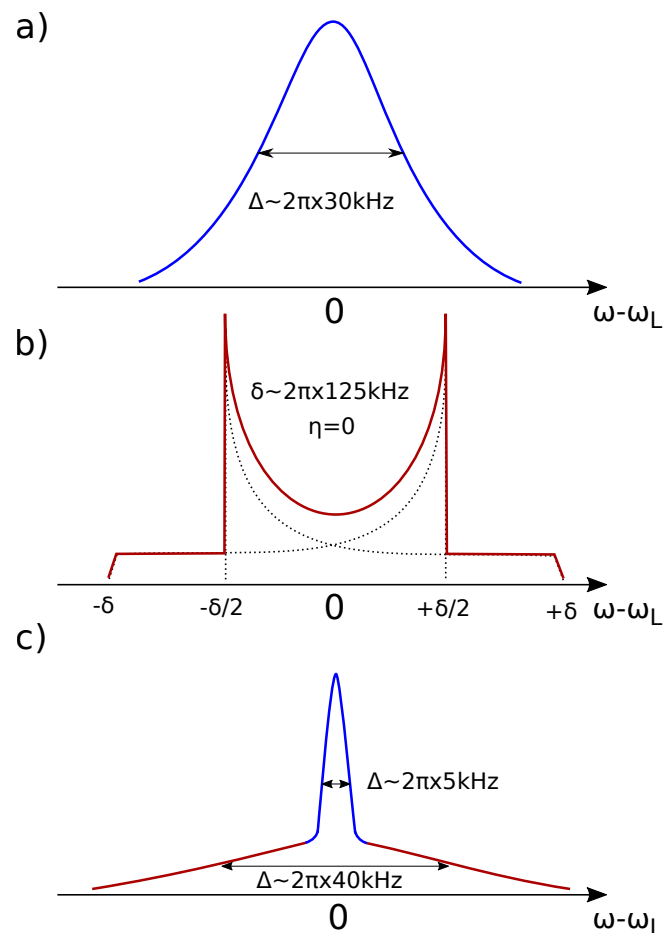


Abb. 4.7: Schematische Linienformen von amorphen Systemen für a) DD-WW (blau, Gaußform); b) $I = 1$ QP-WW (rot, Pakeform) sowie für c) $I = 3/2$ QP-WW (rot Gaußform der Satellitenübergänge) und DD-WW (blau, Gaußform des Zentrallinenübergangs). Die typischen Wechselwirkungsstärken für Proben in dieser Arbeit sind in Frequenzeinheiten angegeben, Δ ist das FWHM.

dominiert. In amorphen Systemen, wie den betrachteten PEs, unterliegt die quadrupolare Kopplungskonstante der Lithiumionen einer Verteilung, da die chemische Umgebung variiert. Diese Verteilung führt zu einer Gaußform des Satellitenbeitrags zum Spektrum, siehe Abb. 4.7 c). Typische Breiten in den hier untersuchten Systemen lagen bei 40 kHz. Der Beitrag der Zentrallinie zum statischen Spektrum ist ebenfalls meist gaußförmig und weist in den untersuchten Systemen eine Breite von ca. 5 kHz auf. Die jeweiligen Wechselwirkungsstärken sind proportional zur Breite des Spektrums und gehen quadratisch in Gl. (4.41) ein. Es ist daher ersichtlich, dass die ^7Li -SGR quadrupolar dominiert ist.

Linienformübergang

Der Übergang von einem Hochtemperaturspektrum zur statischen Linienform wird Linienformübergang genannt und kann genutzt werden, um Informationen über die Dynamik einer Probe zu gewinnen.

Für dipolar gekoppelte Systeme kann nach Anderson und Weiss [111] das Spektrum als Verteilung lokaler Magnetfelder aufgefasst werden, deren Fluktuationen mit einer jeweiligen Korrelationsfunktion verbunden werden können. Damit lässt sich im Falle einer gaußförmigen Verteilung der lokalen Felder, also eines gaußförmigen Spektrums, der Linienformübergang direkt mit einer Korrelationsfunktion und damit der molekularen Dynamik verbinden. Da in dieser Dissertation diese Voraussetzung nicht erfüllt war, wird auf eine nähere Erläuterung des Ansatzes verzichtet. ^1H -NMR-Linienformübergänge werden nur qualitativ verglichen.

Der Linienformübergang für ^2H -Spektren wird anhand des Reduktionsfaktors ausgewertet. Alle ^2H -Spektren in dieser Arbeit wurden über die *solid echo* (SE) Pulsfolge gemessen (vgl. Kap. 5), um die Totzeit des Spektrometers zu umgehen. Moleküle, deren Zeitkonstante der Reorientierung in der Größenordnung der inversen Kopplungskonstante liegt, können dabei nicht refokussiert werden und tragen nicht zum Signal bei [113]. Daher besitzt die gemessene Signalthöhe bei der entsprechenden Temperatur ein Minimum, diesem kann über $\tau \approx 1/\delta$ eine Korrelationszeit zugewiesen werden. Zudem liefert die Form des Spektrums Informationen über die Geometrie der Reorientierungsbewegung [87, 131].

Der Linienformübergang der ^7Li -Spektren kann sowohl für die Satelliten- als auch die Zentrallinie gemessen werden. Der Temperaturverlauf lässt sich mit einigen Modellen beschreiben [122], diese setzen jedoch eine Arrhenius-förmige Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten voraus - dies ist in den vorliegenden Polymerelektrolyten nicht zu erwarten. Hier wird deshalb auf eine quantitative Analyse verzichtet.

Zwei-Komponenten-Spektren

In obigen Ausführungen wurde zur Vereinfachung die molekulare Dynamik einer Probe mit einer einzelnen Korrelationszeit charakterisiert. In glasbildenden Systemen findet man typischerweise aufgrund heterogener Dynamik (siehe Kap. 2) eine Verteilung von Korrelationszeiten $G(\ln\tau)$. Sind diese Verteilungen breit, beeinflussen sie maßgeblich die gemessenen Spektren. Dies wird in Abb. 4.8 veranschaulicht. Die inverse Kopplungskonstante ist der Maßstab für schnelle und langsame Bewegung auf der experimentellen Zeitskala. Von hohen zu tiefen Temperaturen schiebt $G(\ln\tau)$ in Abb. 4.8 von kurzen zu langen Korrelationszeiten. Bei hohen Temperaturen sind alle Korrelationszeiten kürzer als $1/C$, das beobachtete Spektrum ist rein Lorentz-förmig und befindet sich im Grenzfall schneller Dynamik. Bei tiefen Temperaturen sind analog alle $\tau > 1/C$, es ist kein Lorentzanteil mehr vorhanden. Für zwischenliegende Temperaturen befinden sich Teile der Korrelationszeitenverteilung im Bereich schneller Dynamik, und Teile davon im Bereich langsamer Dynamik. Im Spektrum äußert sich dies durch Superposition einer Lorentzlinie und eines statischen Spektrums. Der Name Zwei-Komponenten-Spektrum bezeichnet daher nicht das Vorhandensein zweier verschiedener dynamischer Phasen, wie bei einer Entmischung, sondern den Einfluss einer breiten Korrelationszeitenverteilung der Bewegung jedes Spins auf das NMR-Spektrum. Der Anteil

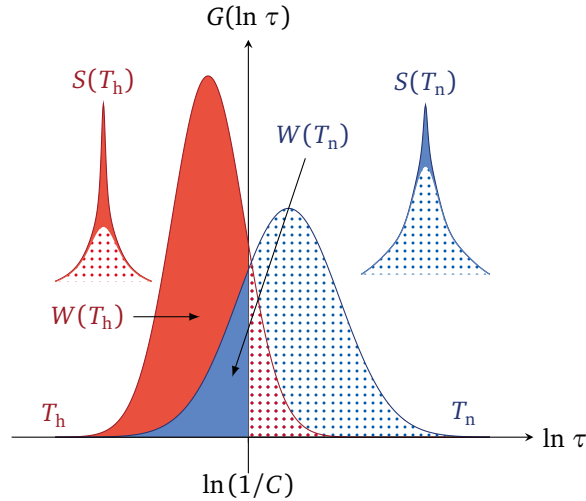


Abb. 4.8: Skizze des Zustandekommens eines Zwei-Komponenten-Spektrums, adaptiert von [122]. Dargestellt sind Verteilungen $G(\ln \tau)$, die Indizes h und n stehen für hohe (rot) bzw. niedrige Temperaturen (blau). Gefüllte Teile von $G(\ln \tau)$ sind im Bereich schneller Dynamik, gepunktete Teile sind im Bereich langsamer Dynamik.

der Lorentzlinie am gesamten Spektrum nimmt mit tiefer werdender Temperatur immer weiter ab, es lässt sich ein Wichtungsfaktor $W(T)$ für das Spektrum $S(\omega)$ definieren:

$$S(\omega) = W(T)L(\omega) + (1 - W(T))B(\omega), \quad (4.66)$$

wobei $L(\omega)$ den Lorentzanteil des Spektrums und $B(\omega)$ die statische Komponente angibt. Der Wichtungsfaktor verändert sich demnach mit abnehmender Temperatur von 1 zu 0. Er hängt näherungsweise über

$$W(T) = \int_0^{\ln(1/C)} G(\ln \tau) d\ln \tau \quad (4.67)$$

mit $G(\ln \tau)$ zusammen. Für Polymerelektrolyte des untersuchten Typs wurden in früheren Arbeiten stark ausgeprägte Zwei-Komponenten-Spektren gefunden [35].

4.8 Diffusion

In der vorliegenden Arbeit wurde die Selbstdiffusion aller Kationen- und Anionenspezies gemessen, im Falle der PE zudem die des Polymers. Für alle Messungen reichte die Annahme von freier ungestörter Diffusion aus, um mit dem entsprechenden Modell die Daten vollständig zu beschreiben. Daher wird im Folgenden nur auf diesen einfachsten Fall der Diffusionsbewegung eingegangen.

Die Diffusion zum Ausgleich eines Konzentrationsgefälles zwischen Teilchensorte A und B wurde von Adolph Fick schon 1855 über die Fick'schen Gesetze beschrieben [134]. Diese verbinden den Teilchenstrom mit dem Gradienten der Teilchendichte, also der Stärke des Konzentrationsgefälles. Dadurch nehmen Konzentrationsunterschiede innerhalb einer Probe ab, da Teilchen aus Gebieten höherer Konzentration in Gebiete niedrigerer Konzentration diffundieren. Das erste Fick'sche Gesetz

$$\vec{j} = -\mathfrak{D} \nabla n(\vec{r}, t) \quad (4.68)$$

setzt daher den Teilchenstrom \vec{j} über die Proportionalitätskonstante \mathfrak{D} , dem Diffusionskoeffizient, mit dem Gradient der Teilchendichte $\nabla n(\vec{r}, t)$ in Verbindung. Die zeitliche Veränderung der Teilchenkonzentration durch Diffusion wird mit dem zweiten Fick'schen Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} = \mathfrak{D} \nabla^2 n(\vec{r}, t). \quad (4.69)$$

Die Zeitableitung von $n(\vec{r}, t)$ hängt wieder proportional von \mathfrak{D} ab, Gl.(4.69) verbindet die zeitliche Änderung der Teilchenkonzentration mit örtlichen Konzentrationsunterschieden, die durch Diffusion ausgeglichen werden.

Auch im Falle eines nicht vorhandenen Konzentrationsgefälles, beispielsweise wenn nur Teilchen A vorliegt, diffundieren die Teilchen zufällig aufgrund Brown'scher Molekularbewegung und zeigen damit Selbstdiffusion. Das System ist im thermodynamischen Gleichgewicht, anders als es bei Konzentrationsgefällen innerhalb einer Mischung der Fall ist. Das Ensemble an diffundierenden Teilchen kann statistisch beschrieben werden. Eine Teilchenbewegung wird durch den sogenannten Propagator $P(\vec{r}_1, t | \vec{r}_0, t_0)$ ausgedrückt, der die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Teilchen am Ort \vec{r}_1 zum Zeitpunkt t zu finden, wenn es vorher am Ort \vec{r}_0 zum Zeitpunkt t_0 war.

Die gesamte Wahrscheinlichkeit ein Teilchen an Ort \vec{r}_1 zu finden, unabhängig von der Startposition, ist über

$$\Phi(\vec{r}_1, t) = \int \varrho(\vec{r}_0) P(\vec{r}_1, t | \vec{r}_0, t_0) d\vec{r}_0 \quad (4.70)$$

gegeben [135], wobei $\varrho(\vec{r}_0)$ die Teilchendichte an Ort \vec{r}_0 ist. Setzt man $P(\vec{r}_1, t | \vec{r}_0, t_0)$ anstelle der Konzentration in Gl. (4.69) ein, ergibt sich mit

$$\frac{\partial P(\vec{r}_1, t | \vec{r}_0, t_0)}{\partial t} = D \nabla^2 P(\vec{r}_1, t | \vec{r}_0, t_0), \quad (4.71)$$

eine Differentialgleichung zur Bestimmung von $P(\vec{r}_1, t | \vec{r}_0, t_0)$. Die Proportionalitätskonstante D ist der Selbstdiffusionskoeffizient. Eine Lösung dieser DGL für $t_0 = 0$ ist der Gauß'sche Propagator

$$P_G(\vec{r}_1, t | \vec{r}_0, t_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}^n} \exp \left[-\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_0)^2}{4Dt} \right], \quad (4.72)$$

der hier für die Dimension n angegeben ist, für freie 3D-Diffusion ist $n = 3$. Die Zeit t ist ein explizites Argument der e-Funktion. Im Vergleich zu einer Normalverteilung ist ersichtlich, dass der Gauß'sche Propagator für lange Zeiten breit wird, man spricht auch von einem 'Zerfließen' des Propagators. Anschaulich gibt $P_G(\vec{r}_1, t | \vec{r}_0, t_0)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit an, dass nach einer Zeitdifferenz t ein Teilchen die Verschiebung $(\vec{r}_1 - \vec{r}_0)$ erfahren hat [136]. Für das Ensemblemittel von $P_G(\vec{r}_1, t | \vec{r}_0, t_0)$ in Gl. (4.72) folgt

$$P_G(\vec{r}, t) \equiv \langle P_G(\vec{r}_0 + \vec{r}, t | \vec{r}_0, t = 0) \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}^n} \exp \left[-\frac{\vec{r}^2}{4Dt} \right] \quad (4.73)$$

mit dem mittleren Verschiebungsquadrat $\langle \vec{r}^2 \rangle$, dem zweiten Moment von $P_G(\vec{r}, t)$. Das mittlere Verschiebungsquadrat folgt der Einsteingleichung [137]

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \int \vec{r}^2 P(\vec{r}, t) d\vec{r} = 2nDt, \quad (4.74)$$

die von Albert Einstein 1905 aufgestellt wurde. Sie gilt nur für freie isotrope Selbstdiffusion. Einstein verbindet in dieser Publikation zum ersten Mal theoretisch die Brown'sche Molekularbewegung und die resultierende Selbstdiffusion mit den Fick'schen Gesetzen. Die allgemeinere Form von Gl. (4.74) [137] verbindet die Beweglichkeit μ eines Teilchens in einem Medium mit dessen Selbstdiffusionskoeffizient:

$$D = \mu \cdot k_B T, \quad (4.75)$$

wobei die Beweglichkeit eines Teilchen über dessen Driftgeschwindigkeit v_D und anliegende Reibungskräfte F_R definiert ist, $\mu = v_D / F_R$.

Mikroskopisch beschreibt Gl. (4.74) einen *random walk* der Teilchen, der sich über eine feste Schrittlänge a und eine feste Schrittrate Γ für Teilchen in 3 Dimensionen mit

$$a^2 = 6D \frac{1}{\Gamma} \quad (4.76)$$

ausdrücken lässt. Gleichung (4.75) und Gl. (4.76) werden jeweils auch Einstein-Smoluchowski-Gleichung genannt. Ein Beispiel eines entsprechenden Systems sind ionenleitende Kristalle, in denen sich die Ionen in Sprungbewegungen von Gitterplatz zu Gitterplatz fortbewegen. Bei Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten misst man ein Ratenmittel. Für breite Verteilungen von Korrelationszeiten $G(\ln\tau)$ lassen sich Zeit- und Ratenmittel verschiedener Messmethoden nicht direkt vergleichen und können sich um Größenordnungen unterscheiden. Insbesondere gilt dies für Vergleiche der Korrelationen aus D und τ von Systemen, in denen $G(\ln\tau)$ nicht identisch ist. Vergleiche dieser Art werden in Kap. 7 und Kap. 8 anhand von Messdaten diskutiert. Quantitative Betrachtungen unterschiedlicher Zeit- und Ratenmittel finden sich in [138] und [122].

Um die Selbstdiffusion in NMR-Experimenten zugänglich zu machen, muss auf die Position \vec{r} von Kernspins zugegriffen werden. Dies ist in magnetischen Feldgradienten möglich, insbesondere wird hier auf Messungen im statischen Feldgradienten (SFG) eingegangen. Hier hängt die Larmorfrequenz $\vec{\omega}(z)$ jedes Kernspins von seinem Ort ab, für das Gradientenfeld gilt:

$$\vec{B}_{\text{grad}}(z) = \vec{B}_0 + z \cdot \vec{g}(z) = -\frac{1}{\gamma} \vec{\omega}(z). \quad (4.77)$$

Der Feldgradient $\vec{g}(z) \equiv g(z)$ wird in T/m angegeben und zeigt hier in z-Richtung, wird also als eindimensional angenommen.

Korreliert man nun im Experiment die Larmorfrequenzen eines Spinensembles vor und nach einer Wartezeit, kann über den Signalverlust auf die entsprechend veränderten $\omega(z)$ und damit, falls der Ortswechsel durch Diffusion verursacht wurde, auf D geschlossen werden. Bleiben die betreffenden Moleküle ortsfest, lässt sich deren Signal refokussieren. Durch Ortswechsel (Selbstdiffusion) dekorreliert die Phasenbeziehung, entsprechende Signaleanteile sind nicht refokussierbar.

Da im Gradientenfeld die Magnetfeldinhomogenitäten sehr groß sind, und damit T_2^* sehr klein (siehe Kap. 4.2.2), wird in der Regel ein Echo-Experiment zur Korrelation der Larmorfrequenzen verwendet. In dieser Arbeit wurde ein stimulierte Echo (STE) mit drei Pulsen verwendet, Puls - t_e - Puls - t_m - Puls - t_e , die jeweils von einer Evolutionszeit t_e und einer Mischzeit t_m getrennt werden. Durch den ersten Puls wird ein kohärenter Spinzustand in der x-y Ebene erzeugt, die Phasenlage wird nach dem zweiten Puls wieder in z-Richtung geklappt und dort gespeichert. In der Mischzeit können die betrachteten Teilchen über Translationsbewegung den Ort und damit die Kernspins ihr $\omega(z)$ ändern, sie verlieren Phasenkorrelation untereinander. Nach dem dritten Puls und der zweiten Evolutionszeit rephasieren demnach nur diejenigen Kernspins völlig, deren Teilchen nicht diffundiert sind.

Die gemessene Echohöhe hängt dann von dem Gradienten, der Evolutionszeit, der Mischzeit, Relaxationseffekten und dem Selbstdiffusionskoeffizienten ab. Der Signalabfall für freie Selbstdiffusion ist über

$$S(t_m, t_e) = S_0 \cdot \exp\left[-(\gamma t_e g)^2 D \left(t_m + \frac{2}{3} t_e\right)\right] \cdot \exp\left[-\left(\frac{t_m}{T_1}\right)^{\beta_{\text{SGR}}}\right] \cdot \exp\left[-\left(\frac{2t_e}{T_2}\right)^{\beta_{\text{SSR}}}\right] \quad (4.78)$$

gegeben. Es ist zu erkennen, dass die Echoamplitude $S(t_m, t_e)$ für lange t_m auf Null abfällt. Der Faktor $(\gamma t_e g)^2 = q^2$ ist analog zu einem generalisierten Streuvektor \vec{q} in Streuexperimenten zu verstehen und gibt die inverse Längenskala des Experiments an, auf der Selbstdiffusion beobachtet wird. Üblicherweise liegt $1/q$ im Bereich von 50 nm bis 5 μ m, je nach gewähltem Gradient, Kern und Evolutionszeit. Der Gradient g sowie die Relaxationsparameter können durch externe Messungen bestimmt werden, damit bleibt D als einziger freier Parameter des Fits. Im Experiment werden mehrere konstante t_e verwendet, und für jedes t_e wird t_m variiert. Die Echoabfälle werden dann global mit einem D angepasst um die Genauigkeit des Fits zu erhöhen und die Gültigkeit der freien Selbstdiffusion zu überprüfen. Der Abfall durch SGR wird im homogenen Feld separat gemessen. Signalverluste durch T_2 während der Evolutionszeit können in S_0 absorbiert werden, da sie nur von t_e abhängen und damit in jeder Einzelmessung konstant sind.

Generell schiebt der beobachtbare Diffusionsabfall sowohl mit g^2 als auch mit t_e^2 auf der Zeitachse. Diese Parameter müssen also groß genug gewählt werden, damit die Relaxation nicht den Echoabfall dominiert. Für tiefe Temperaturen, bei denen der Selbstdiffusionskoeffizient klein wird, sind daher in der Regel Messungen bei langen t_e nötig. Da gleichzeitig T_2 kurz ist, kommt es zu deutlichem Signalverlust. Der zugängliche Bereich messbarer Selbstdiffusionskoeffizienten liegt im verwendeten Setup zwischen 10^{-9} und 10^{-15} m²/s [139]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Begriff Selbstdiffusionskoeffizient und Diffusionskoeffizient synonym verwendet, es wird ausschließlich Selbstdiffusion betrachtet.

Eine umfassende Übersicht über die Methodik der Diffusionsmessung in magnetischen Feldgradienten gibt [139].

4.8.1 Stokes-Einstein-Debye Gleichung

Die Rotationsbewegung eines Moleküls kann mit dessen Translationsbewegung im Rahmen der Gültigkeit der Stokes-Einstein-Debye-Gleichung verknüpft werden. Diese soll unter Annahme der Gültigkeit der Stokes'schen Gesetze hergeleitet werden, die die Reibungskräfte (*drag*) auf einen (kleinen) sphärischen Körper in einem viskosen Medium beschreiben [140]. Die Reibung hängt von der Viskosität $\eta(T)$ des Mediums und dem Radius r des betrachteten Teilchens ab. Für eine Rotationsbewegung einer Kugel ergibt sich für den Reibungskoeffizient f_r

$$f_r = 8\pi\eta(T)r^3, \quad (4.79)$$

für eine Translationsbewegung folgt der Reibungskoeffizient

$$f_t = 6\pi\eta(T)r. \quad (4.80)$$

Diese Reibungskoeffizienten sind über Gl. (4.75) mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft:

$$D_{r,t}(T) = \mu_{r,t} k_B T = \frac{k_B T}{f_{r,t}}. \quad (4.81)$$

Damit ergeben sich die Stokes-Debye-Gleichung [141] der Rotationsdiffusion D_r und die Stokes-Einstein-Gleichung der Translationsdiffusion D_t für kleine sphärische Teilchen in Lösung:

$$D_r(T) = \frac{k_B T}{8\pi\eta(T)r^3} \quad \text{und} \quad D_t(T) = \frac{k_B T}{6\pi\eta(T)r}. \quad (4.82)$$

Die Rotationsdiffusion betrachtet keine mittleren örtlichen Verschiebungen eines Teilchens, sondern dessen mittlere Orientierung anhand der drei Hauptachsen auf einer Kugelschale. Dies motiviert anschaulich den Unterschied von $\frac{4}{3}r^2$ zwischen $D_r(T)$ und $D_t(T)$. Rotationsdiffusionskoeffizient $D_r(T)$ und Rotationskorrelationszeit $\tau_c(T)$ sind über

$$\tau_c(T) = \frac{1}{l(l+1)D_r(T)} \quad (4.83)$$

verknüpft [142], wobei l den Grad des betrachteten Legendrepolynoms der Rotationskorrelationsfunktion angibt. In NMR-Experimenten gilt $l = 2$. Setzt man Gl. (4.83) in Gl. (4.82) ein, lässt sich $\tau_c(T)$ über die Viskosität ausdrücken

$$\tau_c(T) = \frac{4\pi r^3}{3k_B T} \eta(T) = \frac{V}{k_B T} \eta(T), \quad (4.84)$$

wobei V das Eigenvolumen des Teilchens ist. Für molekulare Flüssigkeiten erhält man oft ein effektives Volumen V_{eff} , da die Moleküle nicht sphärisch sind und nicht verdünnt in Lösung vorliegen. Dann kann r meist mit dem hydrodynamischen Radius R_H genähert werden. Das Produkt von $\tau_c(T)$ mit $D_t(T)$ liefert dann

$$\tau_c(T) \cdot D_t(T) = \frac{2}{9} R_H^2. \quad (4.85)$$

Das Produkt von Selbstdiffusionskoeffizient und Rotationskorrelationszeit ist also konstant, solange die Rotationsbewegung mit der Translationsbewegung gekoppelt ist. Sowohl Gl. (4.84) als auch Gl. (4.85) werden in der Literatur als Stokes-Einstein-Debye-Gleichung (SED) bezeichnet. In geeigneten NMR-Experimenten lassen sich $D_t(T) \equiv D(T)$ und $\tau_c(T)$ direkt bestimmen. Ihr Produkt ist dann konstant wenn die SED-Gleichung erfüllt ist, ansonsten spricht man von einem Zusammenbrechen (*breakdown*) dieser Relation. Ein prominentes Beispiel sind Glasbildner bei Temperaturen in der Nähe des Glasübergangs ($\frac{T}{T_g} \lesssim 1.2$) [143]. Aufgrund der dynamischen Heterogenität von Glasbildnern ist der mittlere Diffusionskoeffizient (ein Ratenmittel) von schnellen Beiträgen dominiert, die Korrelationszeit (ein Zeitmittel) jedoch von langsamen Beiträgen. Für breite dynamische Verteilungen nahe T_g ist die gemessene Translationsbewegung also beschleunigt im Vergleich zur Rotation, das Produkt $D(T)\tau_c(T)$ steigt mit sinkender Temperatur. Eine detaillierte Betrachtung von Rotations- und Translationsdiffusion in Glasbildnern kann [143] entnommen werden.

4.9 Pulsfolgen

Solid-Echo-Pulsfolge

Alle SGR-Messungen wurden mit einer Saturation-Recovery Pulsfolge durchgeführt, bei der die Magnetisierung in z-Richtung vor jedem Experiment mit einer Saturationpulsfolge zerstört wird. Es wurden stets so wenig Saturationspulse wie möglich verwendet, um ein Aufheizen der Probe zu vermeiden [131]. In der Regel betrug deren Anzahl vier. Die sich aufbauende Magnetisierung wurde im Falle der ^1H - und ^{19}F -Messungen mit einem FID ausgelesen, im Falle der ^2H - und ^7Li -Messungen wurde ein *solid echo* (SE) verwendet, welches in Abb. 4.9 für ^2H -Messungen skizziert ist. Ein Echo ist bei den quadrupolar dominierten Kernen nötig, da die Kopplungskonstante groß ist (das Spektrum breit) und damit das FID bei tiefen Temperaturen schon in der Totzeit des Spektrometers abfällt. Aus Konsistenzgründen wurde das Echo sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen verwendet. Im Falle der ^2H -Messungen

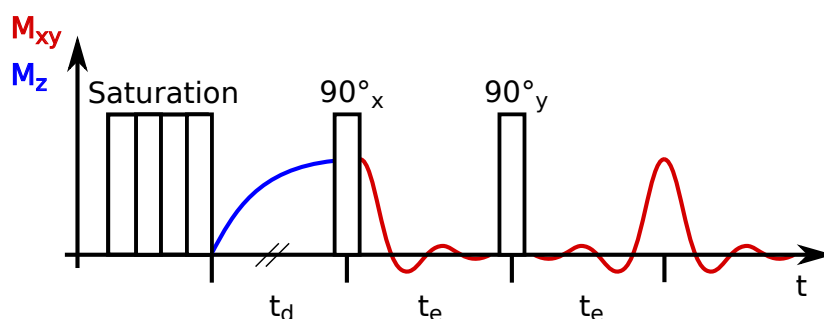


Abb. 4.9: Saturation-Recovery Pulsfolge mit anschließender SE-Detektion für ^2H -Messungen. Die ^7Li -Messungen wurden mit einem finalen 64° - anstatt einem 90° -Puls durchgeführt. Details zur Pulsfolge finden sich im Text.

besteht die SE-Pulsfolge aus zwei 90° Pulsen, deren Phase 90° zueinander verschoben ist, und zwei Evolutionszeiten t_e [113]. Die Pulssequenz lautet daher $90^\circ_x - t_e - 90^\circ_y - t_e$, nach der zweiten Evolutionszeit entsteht das Echo. Bei hohen und tiefen Temperaturen refokussiert das SE das Signal vollständig und für $t > (2t_e + 2t_{\pi/2})$ ergibt sich der äquivalente Verlauf zum FID. Für mittlere Temperaturen werden in ^2H -SE-Experimenten die Quadrupolfrequenzen von Kernspinspins, die einer Rotationsdynamik entsprechend einer Korrelationszeit von $\tau \approx 1/\delta$ unterliegen, nicht refokussiert. Dies führt zu einer Reduktion der gemessenen Signalhöhe in dem betreffenden Temperaturbereich, auch 'T₂-Loch' genannt. Dessen Minimum kann über $\tau \approx 1/\delta$ eine Korrelationszeit zugeordnet werden.

Alle ^7Li -Messungen wurden mit einem finalen 64° - anstatt eines 90° -Pulses durchgeführt. Für ^7Li ist aufgrund des Kernspins $I = 3/2$ keine vollständige Refokussierung des Signals durch den zweiten Puls möglich. Die Verwendung einer Pulslänge von 64° liefert das maximal mögliche Echo-Signal [144]. Da bei den hier verwendeten amorphen Materialien für ^7Li aufgrund verschiedener chemischer Umgebungen der Ionen eine Verteilung von quadrupolaren Kopplungskonstanten vorliegt, und zudem der Zentrallinienübergang dipolar dominiert ist, gibt es kein ausgezeichnetes Signalminimum ähnlich dem 'T₂-Loch'.

Stimulierte-Echo-Experimente kommen in dieser Arbeit in drei verschiedenen Varianten vor. In ^2H -STE-Experimenten wurde das Zeeman- (Z) und das Spin-Alignment- (SA) STE verwendet, beide Pulsfolgen sind in Abb. 4.10 gezeigt. Sie erlauben den direkt Zugang zur $C_2^{\text{cc}}(t_m)$ -

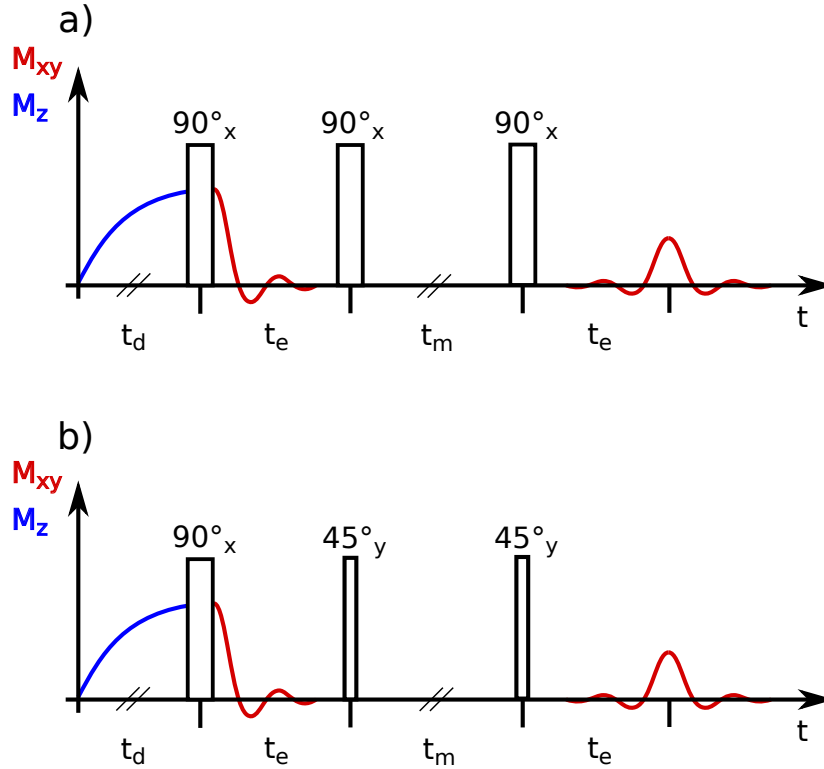


Abb. 4.10: Stimulierte-Echo-Pulsfolge für a) Zeeman-Echo und b) Spin-Alignment-Echo. In Evolutionszeitabhängigen Messungen wurde jeweils ein zusätzlicher vierter Puls nach dem dritten verwendet.

und $C_2^{\text{ss}}(t_m)$ -Korrelationsfunktion in der Zeitdomäne. Beides sind Dreipulsfolgen der Form $90^\circ_x - t_e - 90^\circ_x - t_m - 90^\circ_x - t_e$ bzw. $90^\circ_x - t_e - 45^\circ_y - t_m - 45^\circ_y - t_e$ und erfordern einen entsprechenden Phasenzyklus [72, 113]. Die evolutionszeitabhängigen STE-Messungen beinhalten einen zusätzlichen vierten Puls, um für kurze t_e das Signal außerhalb der Totzeit zu refo-kussieren. Der Phasenzyklus wurde entsprechend angepasst [113, 145]. Die 90° -Pulslängen der ^2H -STE-Experimente sind jeweils konstant gehalten, sie betragen $2\mu\text{s}$ für temperaturabhängige Messungen und $1.5\mu\text{s}$ für evolutionszeitabhängige Messungen, da diese kleinere t_e enthalten. Um Erwärmungseffekte der Probe zu vermeiden, bestand immer eine Mindestwartezeit von 0.7 Sekunden zwischen den einzelnen Akkumulationen [131]. Da T_1 in den vorliegenden Proben im Bereich der STE-Messungen kurz war, entsprach diese Wartezeit bis auf die tiefsten Temperaturen bereits $5 \cdot T_1$, weshalb auf eine Saturation verzichtet wurde. Bei tiefsten Temperaturen wurde die Wartezeit erhöht, um $5 \cdot T_1$ zu entsprechen, und den Ablauf konsistent mit den anderen Messungen zu halten. Prinzipiell spart eine vorhergehende Saturierung jedoch Messzeit, erfordert allerdings einen monoexponentiellen Magnetisierungsaufbau.

Die ^7Li -STE Messungen wurden mit einem von M. Haaks implementierten SA-STE (siehe Abb. 4.10 b)) mit Phasenzyklus aus [146] vorgenommen, Details finden sich in [122]. Die Evolutionszeit betrug für alle ^7Li -STE-Messungen $20\ \mu\text{s}$.

Diffusionsmessungen erfolgen ebenfalls mit einer STE-Pulsfolge der Form $90^\circ_x - t_e - 90^\circ_x - t_m - 90^\circ_x - t_e$ (Abb. 4.10 a)). Ändern Moleküle oder Ionen während t_m aufgrund von Diffusi-

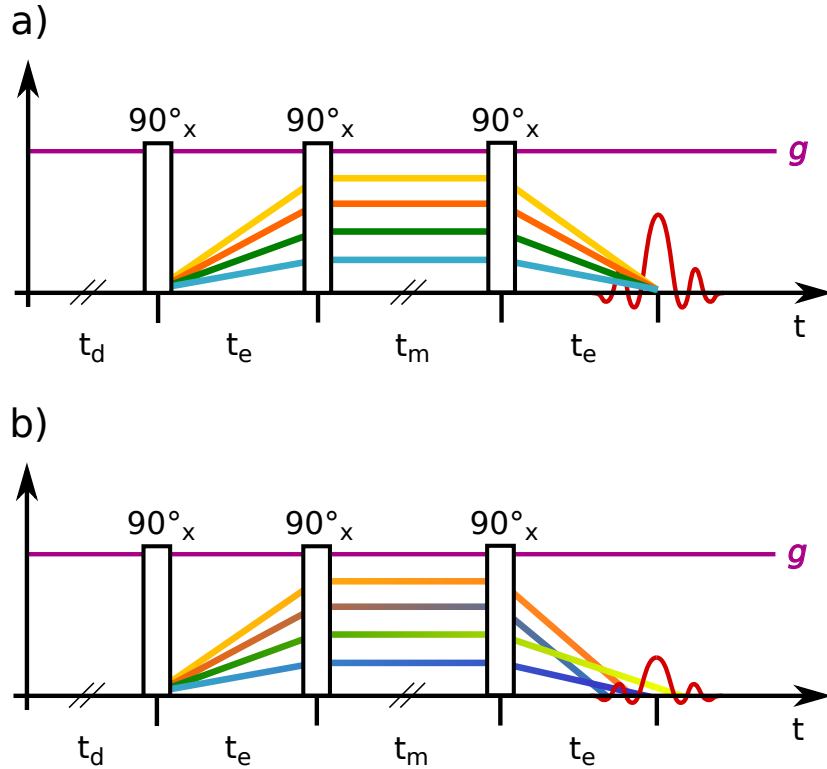


Abb. 4.11: Stimulierte-Echo-Pulsfolge für Diffusionsmessungen im SFG. Der Feldgradient g ist als violette Linie eingezeichnet, die Larmorfrequenzen sind exemplarisch für vier Spins farblich dargestellt. a) Ohne Diffusion ändert sich $\omega(z(t_m))$ während t_m nicht, die Spins können refokussiert werden. b) Während t_m ändern die Kernspins ihre Larmorfrequenz aufgrund von Diffusion, $\omega(z(0)) \neq \omega(z(t_m))$, die Echohöhe nimmt ab. Die Darstellung ist von [136] adaptiert.

on ihren Ort im Gradientenfeld und damit ihre Larmorfrequenz $\omega(z(t_m))$ der magnetischen Momente, dekorrelieren deren Phasenbeziehungen und sie können nicht mehr refokussiert werden. Der daraus folgende Echozerfall ist in Abb. 4.11 graphisch veranschaulicht. Hier ist in Abb. 4.11 a) eine Messung ohne Diffusion (volle Echohöhe) und in Abb. 4.11 b) eine Messung mit Diffusionseinfluss (reduzierte Echohöhe) gezeigt.

5 Methoden

Der methodische Teil gliedert sich in eine kurze Einführung in die Dynamische Lichtstreuung, gefolgt von instrumentellen Aspekten der einzelnen NMR-Spektrometer. Auf Feldgradienten-NMR und das Verfahren zur Messung von Polymerdiffusion wird näher eingegangen. Den Abschluss bildet eine detaillierte Einführung in FC-NMR, die den Aufbau der Spektrometer, apparitive Entwicklung während der Dissertation und Auswertemethoden der Messdaten beinhaltet. Diese legen den Grundstein für die FC-Analysen im Ergebnisteil der Dissertation.

5.1 Depolarisierte Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung ist empfindlich auf kollektive Fluktuationen in der Polarisierbarkeit einer Probe, die durch die Einkopplung eines Laserstrahls und entsprechender Detektion des gestreuten Lichts gemessen wird. Fluktuationen der Polarisierbarkeit können einerseits durch Dichtefluktuationen (isotrope Streuung), oder durch Fluktuationen der Orientierung optisch anisotroper Moleküle (anisotrope Streuung) entstehen. Letzterer Beitrag kann durch depolarisierte dynamische Lichtstreuung (LS) getrennt betrachtet werden, wenn mit geeigneter vertikal-horizontal polarisierter Geometrie gemessen wird [147]. In diesem Fall wird im Detail die Reorientierung des Polarisierbarkeitstensors (Tensor zweiter Stufe) von optisch anisotropen Molekülen betrachtet. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird stets von depolarisierter Lichtstreuung gesprochen.

Die Reorientierungsdynamik der betrachteten Moleküle ist über Tandem-Fabry-Pérot-Interferometrie (TFPI) in der Frequenzdomäne und Photonen-Korrelations-Spektroskopie (*photon correlation spectroscopy*, PCS) in der Zeitdomäne zugänglich. Dabei liefert TFPI einen direkten Zugriff auf die spektrale Dichte $S(\omega)$ im Bereich von ca. 10^8 bis 10^{12} Hz eines Systems, wohingegen PCS die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion des gestreuten elektrischen Feldes im Bereich von 10^{-9} bis 10^5 s misst [148]. Diese ergibt sich zu $g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle / \langle I^2 \rangle$, wobei die Intensität $I(t)$ über einen Hardwarekorrelator korreliert wird [148]. Daraus lässt sich über die Siegert-Relation die Feld-Autokorrelationsfunktion $g(t)$ berechnen, die im Wesentlichen der kollektiven Korrelationsfunktion $\Phi_2(t)$ entspricht [147]:

$$\Phi_2(t) = \frac{\sum_{i,j} \langle P_2(\cos[\theta_{i,j}(t)]) \rangle}{\sum_{i,j} \langle P_2(\cos[\theta_{i,j}(0)]) \rangle}. \quad (5.1)$$

Hier ist P_2 das Legendrepolynom 2. Ordnung und $\theta_{i,j}(t)$ der Winkel zwischen der Orientierung zweier Polarisierbarkeitstensenoren i und j nach einer Zeit t . Die gleiche Korrelationsfunktion liegt der im TFPI zugänglichen spektralen Dichte über $S(\omega) = \int_0^\infty \Phi_2(t) e^{-i\omega t} dt$ zugrunde. Die LS-Experimente messen also wie die NMR molekulare Reorientierungen, die über das zweite Legendrepolynom korreliert werden. Damit sind insbesondere resultierende Korrelationszeiten direkt vergleichbar.

5.2 Messungen im Festfeld

Alle NMR-Messungen im Festfeld wurden in Kryomagneten durchgeführt. Das Magnetfeld B_0 wird jeweils von einer supraleitenden Spule erzeugt und erreicht Flussdichten von mehreren Tesla. Die Spulen befinden sich zur Kühlung in einem Bad aus flüssigem Helium, welches wiederum von einer Kammer mit flüssigem Stickstoff umgeben ist. In jedem NMR-Magnet befindet sich mittig eine Raumtemperaturbohrung, in die der Probenkopf (evtl. in einem Kryostat) eingebracht wird. Dieser enthält den Schwingkreis zur Erzeugung des B_1 -Feldes, in dessen B_1 -Spule wird die Probe platziert. Nähere Details zum Aufbau von NMR-Spektrometern kann beispielsweise [110] und [149] entnommen werden.

5.2.1 Anregung und Detektion des Signals

Um ein NMR-Signal zu detektieren wird, wie bereits erwähnt, ein magnetisches Wechselfeld \vec{B}_1 senkrecht zu \vec{B}_0 als Hochfrequenzpuls (HF-Puls) eingestrahlt. Die Einstrahlung erfolgt über eine solenoide Spule im Probenkopf, auch B_1 -Spule genannt. Diese Spule ist Teil eines Schwingkreises im Probenkopf, welcher auf die entsprechende Frequenz ω_0 abgestimmt ist. In der Spule befindet sich die Probe. Mit dem magnetischen Wechselfeld lässt sich die Magnetisierung um einen beliebigen Winkel φ drehen, da die magnetischen Momente um \vec{B}_1 präzedieren. Daher lässt sich φ und damit auch die Richtung der Magnetisierung abhängig von der Dauer und Phase des Pulses verändern.

Die Pulslänge, die für einen bestimmten Drehwinkel erforderlich ist, hängt von der eingestrahnten Leistung ab, gewünscht ist, diese möglichst kurz zu halten. Transformiert man einen Rechteckpuls mittels Fouriertransformation von der Zeit- in die Frequenzdomäne, erhält man eine sinc-Funktion, je kürzer der Puls desto größer wird der angeregte Frequenzbereich. Damit kann bei ausreichend kurzer Pulslänge (ausreichend hoher Leistung) das gesamte Spektrum der Probe angeregt werden. Da die benötigten Resonanzfrequenzen im Megahertzbereich liegen, was Wellenlängen in der Größenordnung von Metern entspricht, wird die Probe zudem in sehr guter Näherung gleichphasig angeregt. Dreht man die Magnetisierung der Probe nun mit einem 90° -Puls in die x-y-Ebene, präzediert die Magnetisierung mit ω_0 um die z-Achse und erzeugt damit ein veränderliches Magnetfeld. Dieses ruft nach den Maxwellgleichungen ein elektrisches Feld hervor. In der Spule wird dadurch eine Induktionsspannung hervorgerufen, die den Schwingkreis resonant anregt. Sie kann mittels entsprechender Elektronik gemessen werden. Gleichzeitig fällt die Quermagnetisierung (und damit die Induktionsspannung) nach den Blochgleichungen (siehe Gl. (4.16)) exponentiell ab. So kann der Betrag der Magnetisierung errechnet und als Zeitsignal aufgenommen werden, wie in Abb. 5.1 dargestellt. Die Signalthöhe ist abhängig vom äußeren Magnetfeld, dem Gammafaktor des gemessenen Kerns, der Anzahl der beteiligten magnetischen Momente in der Probe sowie einigen experimentellen Faktoren. Das NMR-Signal nach einem 90° -Puls wird als FID (Free Induction Decay) bezeichnet. Mittels Fouriertransformation lässt sich aus dem Zeitsignal das entsprechende Frequenzspektrum berechnen, siehe Kap. 4.7.

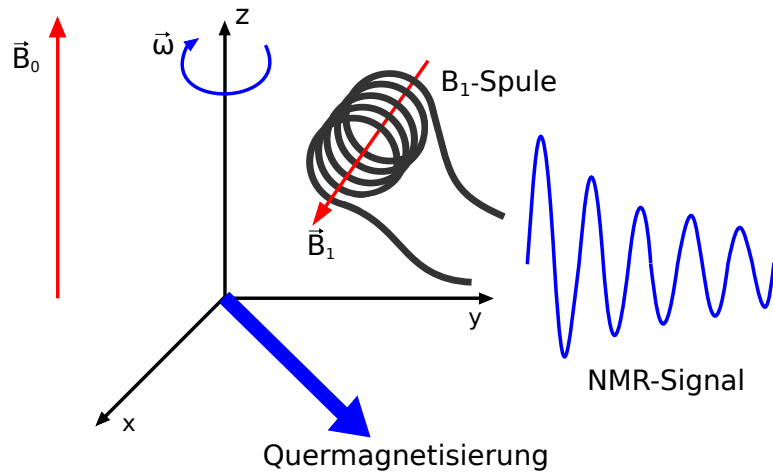


Abb. 5.1: Funktionsweise eines FIDs. Die mit ω rotierende Quermagnetisierung wird mittels Induktion detektiert. Das äußere Feld ist \vec{B}_0 , das Feld senkrecht dazu \vec{B}_1 . Die Skizze ist an [110] angelehnt.

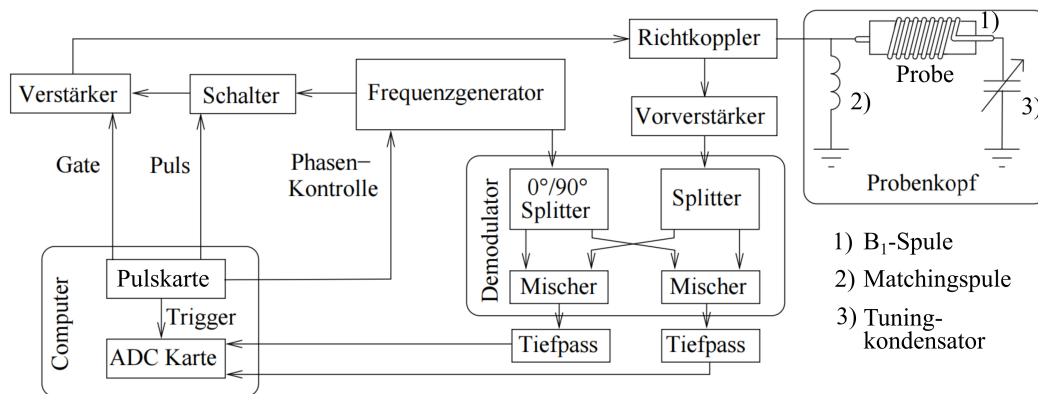


Abb. 5.2: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers, wie es für die Dissertation verwendet wurde. Der Aufbau ist aus [115] entnommen und teilweise ergänzt. Als Steuerungssoftware dient eine Eigenentwicklung aus Darmstadt, DAMARIS [150].

Das Messprogramm einer Messung wird über DAMARIS als Pythonskript festgelegt. Die Puls-karte aktiviert dann mit dem gewünschten Timing sowohl das Gate des Verstärkers als auch den phasensensitiven Frequenzinput über den Frequenzgenerator (typischerweise eine PTS-Dekade). Der HF-Puls geht über einen Richtkoppler an den Probenkopf, dieser befindet sich im Magnetfeld. Der Richtkoppler hat zwei Aufgaben: Einerseits leitet er den Puls (Größenordnung 100 V) möglichst ohne Abschwächung an den Probenkopf, andererseits lässt er das NMR-Signal an den Vorverstärker durch. Dieser Ausgang des Richtkopplers muss für den HF-Puls gesperrt sein, was über ein $\lambda/4$ -Kabel und Kreuzdioden realisiert wird. Das kleine NMR-Signal (Größenordnung 1 mV bis 1 V) wird durch den Vorverstärker verstärkt und mittels Quadraturdetektion detektiert (vgl. [115]), durch einen Tiefpass gefiltert und mit einer ADC-Karte digitalisiert. Der gesamte Messaufbau ist exemplarisch in Abb. 5.2 gezeigt.

5.2.2 Instrumentelle Parameter

Die SGR und STE Experimente im konstanten homogenen Feld wurden an drei verschiedenen Spektrometern durchgeführt, die sich jeweils in Feldstärke und Hardware der Konsole unterscheiden. Alle ^1H - und ^{19}F -Messungen fanden an *Hans-Martin* statt, bei einer ^1H -Larmorfrequenz von 91,2 MHz. Als Pulslänge wurde ein Wert zwischen $0,8\ \mu\text{s}$ und $1,5\ \mu\text{s}$ verwendet, je nach verwendeter Verstärkerleistung. Die Temperierung erfolgte mit einem Durchflusskryostat der Firma Janis. Dabei ließ sich die Temperatur auf eine relative Genauigkeit von $\pm 0,3\ \text{K}$ und eine absolute Genauigkeit von $1\ \text{K}$ einstellen. Mit einem PT100-Platinwiderstand in der Nähe der Probe konnte die Temperatur vor und nach der Messung überprüft werden.

Alle ^2H -SGR sowie STE-Experimente fanden an dem für Deuteronenmessungen optimierten Spektrometer *Mathilda* statt. Die ^2H -Resonanzfrequenz betrug ca. 46,1 MHz, mit einem 2 kW Verstärker konnten Pulslängen von $2\ \mu\text{s}$ im gesamten Temperaturbereich unterhalb von 300 K erreicht werden. Evolutionszeitabhängige STE-Messungen wurden mit einer Pulslänge von $1,5\ \mu\text{s}$ durchgeführt. Ein Kryostat von CryoVac erlaubte eine ähnliche Temperaturgenauigkeit wie die der ^1H - und ^{19}F -Messungen.

Für Lithiummessungen wurden zwei Spektrometer verwendet, einmal *Mathilda* für STE-Messungen mit entsprechender ^7Li Resonanzfrequenz und *Berta*. An letzterem Setup wurden alle SGR-Messungen und große Teile der STE-Messungen durchgeführt. *Berta* besitzt eine ^7Li -Resonanzfrequenz von 62,9 MHz und erreicht Pulslängen von ca. $2\ \mu\text{s}$, die ebenfalls konstant über den gesamten Messbereich gehalten wurden. Temperatureinstellung erfolgte über einen passiven Kryostat der Firma Oxford, der eine relative Genauigkeit von $\pm 0,1\ \text{K}$ und eine absolute Genauigkeit von $1\ \text{K}$ erlaubt. Auch hier ermöglicht ein Platinwiderstand die Temperaturkontrolle nahe der Probe.

5.3 Diffusionsmessungen am statischen Feldgradienten

5.3.1 Aufbau

Die Diffusionsmessungen am SFG fanden an zwei verschiedenen Spektrometern statt, die als *Oxford* und *Magnex* bezeichnet werden. In *Oxford* wurden alle ^1H - und ^{19}F -SFG-Messungen durchgeführt, in *Magnex* alle ^7Li -SFG-Messungen. Beide sind prinzipiell baugleiche Kryomagnete, die aus jeweils zwei supraleitenden Spulen in Anti-Helmholtz-Anordnung bestehen. Die zwei Spulen mit entgegengesetztem Magnetfeld besitzen im Zwischenraum einen hohen statischen Gradienten von bis zu 200 T/m. Über einen Schrittmotor kann der Probenkopf samt Kryostat im Gradientenmagnet verfahren und so die Position mit der gewünschten Messfrequenz eingestellt werden. In der Praxis fährt man dabei den Probenkopf mit fest eingestelltem Schwingkreis an die Stelle, an der das NMR-Signal maximal ist. Dann befindet sich die Probe mittig an der gewünschten Position. Der spezifizierte Feldverlauf des *Magnex*-Gradienten ist in Abb. 5.3 für die obere Hälfte der Anti-Helmholtz Anordnung gezeigt. Die Spulen sind vertikal angeordnet, das Feld zeigt in z- bzw. -z-Richtung. Zur besseren Darstellung ist die vertikale Position in Abb. 5.3 auf der x-Achse aufgetragen, die Stärke des B-Feldes auf der y-Achse. Der Gradient wurde durch die numerische Ableitung des Feldes bestimmt und wird im Folgenden mit $g(z)$ abgekürzt. Der Probenkopf wird mitsamt Kryostat von oben

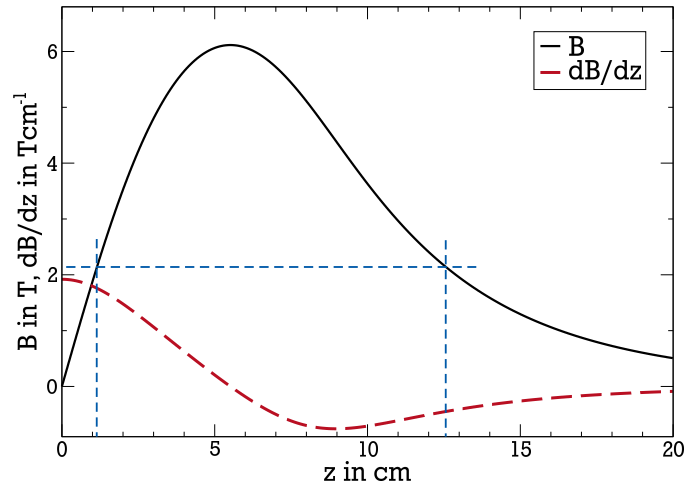


Abb. 5.3: Feldverlauf des *Magnex*-Gradientenmagneten (schwarz) und der zugehörige Feldgradient $g(z)$ (rot), der aus der Ableitung des Feldverlaufs bestimmt wurde. Das Magnetfeld ist punktsymmetrisch um $z = 0$. Die blauen Linien markieren die ^1H -Messfrequenz von 92 MHz und beide zugehörigen Gradienten.

nach unten verfahren, um Signal bei der gewünschten Messfrequenz zu finden (in der Abbildung von rechts nach links, Richtung $z = 0$ cm). Das gezeigte Feldmaximum befindet sich im Zentrum der ersten supraleitenden Spule, der Gradient dort ist Null. Der Nullpunkt der z -Koordinate ist der Mittelpunkt zwischen beiden Spulen, dort ist das Feld Null und der Gradient maximal. Da die Anit-Helmholtz-Anordnung symmetrisch ist, reicht das Verfahren in der oberen Hälfte um alle möglichen Messfrequenzen abzudecken. Für jede Larmorfrequenz ergeben sich zwei entsprechende Positionen auf der z -Achse, mit einem großen und einem kleinen Gradient. Erstere liegt in Richtung Zentrum der Anordnung, letztere am Rand des Magneten. Nimmt man orts aufgelöst von außen nach innen das NMR-Signal einer bestimmten Messfrequenz auf, erhält man erst das bei kleinem, und dann das bei großem Gradienten. Dies ist durch die blaue Linie bei 2,16 T angedeutet. Dieses Feld entspricht einer ^1H -Frequenz von 92 MHz, also ungefähr dem Feld der Festfeld-SGR-Messungen. Diese Position wurde gewählt, um deren Relaxationsparameter in der Anpassung der SFG-Echozerfälle übernehmen zu können.

Im Vergleich zu *Magnex* besitzt *Oxford* ein kleineres maximales Magnetfeld, ansonsten ist das Vorgehen jedoch gleich. Wie Kontrollmessungen mit einer Hallsonde ergaben, veränderte sich das Feld von *Oxford* im Laufe der Dissertation, Grund dafür sind Feldverluste durch Softquenches der supraleitenden Spulen. In Abb. 5.4 sind an verschiedenen Zeitpunkten gemessene Feldprofile gezeigt. Die Abnahme des Feldes und damit des Gradienten muss bei der Auswertung der Messergebnisse berücksichtigt werden, in regelmäßigen Abständen wurde daher der Gradient kalibriert. Die Kalibrierung erfolgte stets mit einer Wasserprobe (entgastes hochreines H_2O von Sigma-Aldrich). Bei konstanter Temperatur werden STE-Kurven für mehrere Evolutionszeiten bei der Messfrequenz und dem entsprechenden Gradienten g aufgenommen. Diese werden mit einem Literaturwert für den Selbstdiffusionskoeffizienten als festen Parameter angepasst [151]. Der Gradient g aus Gl. (4.78) ist dabei ein freier Parameter, der global an alle Abfälle angepasst wird. Die Genauigkeit der Kalibrierung hängt wesentlich von der Übereinstimmung der Temperaturen von Experiment und Literaturanga-

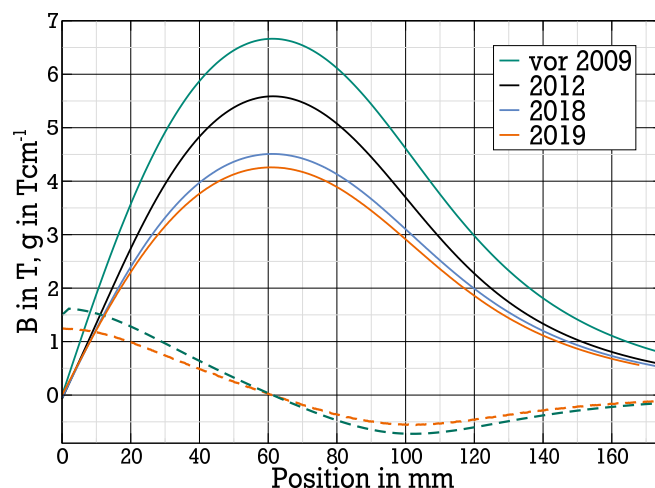


Abb. 5.4: Feldverlauf des *Oxford*-Gradienten vor 2009, 2012, 2018 und 2019. Das maximale Feld (durchgezogene Linie) nimmt ab, der Betrag des Gradienten $g(z)$ (gestrichelte Linie) bei gegebenem Feld wird kleiner. Der Übersicht halber sind nur die zwei unterschiedlichsten $g(z)$ (vor 2009 und 2019) gezeigt.

be ab und besitzt daher eine systematische Unsicherheit. Diese ist wesentlich größer als der statistische Fehler der Anpassung. Die Unsicherheit von g wird auf ± 2 T/m geschätzt. Da die Feldänderung von *Oxford* auf einer Zeitskala von Jahren erfolgt, kann der Gradient während einer Messreihe als konstant angenommen werden.

5.3.2 ^1H und ^{19}F Messungen

Die Larmorfrequenz ist im Gradientenfeld ortsabhängig. Wenn der Gradient stark ist, verschiebt sich die Resonanzfrequenz schon auf der Längenskala der Probenbreite um mehrere Megahertz. Bei Proben die zwei Kernelspezies mit ähnlichem gyromagnetischen Verhältnis enthalten, können daher innerhalb der Abmessung der Probe beide Resonanzfrequenzen liegen. Damit überlappen die Bereiche, in denen die jeweilige Kernelspezies Signal liefert. Für einige gemessene PE und alle gemessene IL ist das mit ^1H - und ^{19}F -Kernen der Fall, das NMR-Signal muss zweifelsfrei einem Kern zugeordnet werden können. Konkret sind die Positionen der Resonanzfrequenzen bei $g = 50$ T/m und dem Verhältnis $\gamma_{^{19}\text{F}}/\gamma_{^1\text{H}} \approx 0,94$ nur ca. 2,6 mm voneinander entfernt, die Proben weisen einen Durchmesser von ca. 4,4 mm auf. Um die NMR-Signale zuordnen zu können, wurde daher vor jeder Messung ein orts aufgelöstes Signalprofil bei konstanter Resonanzfrequenz des Probenkopfes aufgenommen. Dieses ist exemplarisch in Abb. 5.5 gezeigt.

Fährt man den Probenkopf vom Magnetrand in Richtung des Zentrums der Spule, also zu höheren Magnetfeldern, so erhält man erst ein Protonensignal, und dann ein Fluorsignal. Letzteres tritt bei gleicher Resonanzfrequenz bei einem höheren absoluten Feld auf, da $\gamma_{^{19}\text{F}} < \gamma_{^1\text{H}}$ ist. In Abb. 5.5 ist daher von rechts nach links erst das ^1H - und dann das ^{19}F -Signal zu erkennen, in der Mitte überlagern sich beide Signale aufgrund der endlichen Anregungsbreite des Echopulses. Die Ränder der Probe zeigen Flanken, die ebenfalls von dieser Anregungsbreite stammen. Je höher der Gradient, desto näher schieben beide Signale zusammen. Da

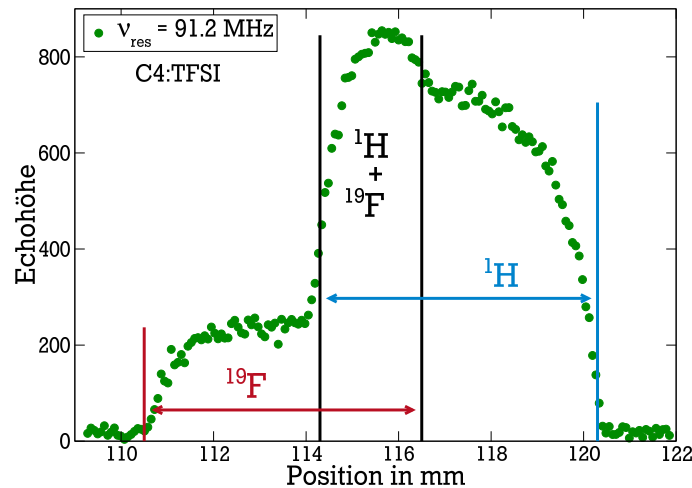


Abb. 5.5: Signalstärke eines Echoexperimentes im Gradientenfeld bei 91.2 MHz, abhängig von der Position einer IL-Probe. Von rechts nach links steigt das Magnetfeld an, daher sieht man beim Verfahren in diese Richtung erst ein Protonen- und dann ein Fluorsignal. Die Positionen entsprechen denen in Abb. 5.4 von 2018, die Breite der ^1H - und ^{19}F -Signale dem Probendurchmesser von 4,4 mm zuzüglich der Anregungsbreite (gekennzeichnet durch entsprechende Pfeile).

aufgrund des Feldprofils der Gradientenmagnete für eine Messfrequenz zwischen zwei Positionen gewählt werden kann, wurde stets in der mit dem kleineren Gradient gemessen. Die Messpositionen liegen an den Rändern der jeweiligen Signalbeiträge, im gezeigten Beispiel bei 119 mm und 112 mm, um eine Überlagerung der Beiträge auszuschließen.

5.3.3 Typische instrumentelle Parameter

Sowohl die ^1H - als auch die ^{19}F -Messungen fanden bei einer festen Larmorfrequenz von 92 MHz statt, annähernd die ^1H -Larmorfrequenz von SGR-Messungen an *Hans-Martin*. Damit können Relaxationsparameter für Protonenmessungen und näherungsweise auch die der Fluormessungen übernommen werden. Der Gradient entsprach bei dieser Resonanzfrequenz zu Beginn ^1H 57,4 T/m und sank während der Promotion auf 51,4 T/m, vgl. Abschnitt 5.3.1. Für ^{19}F liegt der Gradient entsprechend dem größeren Magnetfeld leicht höher, er sank von 59,9 T/m auf 53,8 T/m. Zusätzlich zu den Messungen im kleinen Gradienten wurden ^1H -STE-Messungen im hohen Gradient bei einem Feld von 92 MHz und einem Gradient von 134 T/m zur Charakterisierung der Polymerdiffusion durchgeführt. Die Vorgehensweise wird im nächsten Abschnitt erläutert. Die Messungen fanden in einem passiven Kryostat der Firma Oxford statt und haben eine relative Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,1$ K, die absolute Temperaturgenauigkeit beträgt maximal 1 K. Die Temperatur wurde mit einem PT100-Platinwiderstand in der Nähe der Probe überprüft. Gemessen wurde mit einem 2 kW-TomCo-Verstärker, der 90°-Pulslängen von $\tau_p = 0,35 \mu\text{s}$ bis $\tau_p = 0,7 \mu\text{s}$ ermöglicht. Fouriertransformiert ergibt sich eine entsprechende Anregungsbreite der sinc-Funktion (FWHM) $\Delta\nu = \frac{2,8}{\pi\tau_p}$

[152] von ca. 0,6 bis 1,2 mm im entsprechenden Gradienten. Das ist deutlich kleiner als die Entfernung der Messpositionen in Abb. 5.5.

Lithiumdiffusionsmessungen wurden am *Magnex*-Gradient bei einer ^7Li -Larmorfrequenz von 63 MHz und einem Gradienten von 72,8 T/m durchgeführt. Die Pulslängen betrugen ca. $2,5\ \mu\text{s}$. Es wurde ein 1 kW-Verstärker von AMT verwendet. Die Temperierung erfolgte in einem passiven Kryostat der Firma CryoVac und hat die gleichen Temperaturunsicherheiten wie oben bereits angegeben. Mit einem PT100-Platinwiderstand wurde ebenfalls die Temperatur in der Nähe der Probe überprüft.

5.3.4 Polymerdiffusion und dipolare Restkorrelationen

Eine Besonderheit bei Diffusometrie an Polymeren ist der dipolare Korrelationseffekt. Eine Restkorrelation der DD-WW von Kernspins entlang der Kette eines Polymers, bedingt durch deren anisotrope Bewegung¹, kann in einem STE-Experiment zusätzlich zur Diffusion einen Zerfall der Echohöhe verursachen. Diese Beiträge in Polymersystemen wurden theoretisch von N. Fatkullin beschrieben [153] und von R. Kimmich et al. experimentell detailliert untersucht [154]. In dieser Arbeit lag der Fokus auf dem Ermitteln von Diffusionskoeffizienten, daher wurde eine praktikable Methode gewählt, besagte Restkorrelations-Effekte aus dem Signal zu entfernen. Da besagter Effekt nicht von der Höhe des Feldgradienten abhängt und außerdem rein multiplikativ ist, kann er durch das Messen in zwei verschiedenen Gradienten, also zwei verschiedenen Positionen im Gradientenmagnet gleicher Frequenz, und anschließendes Dividieren der Echoabfälle eliminiert werden. Betrachtet man Gl. (4.78), so ergibt sich unter Vernachlässigung von Relaxationseffekten mit $S^{dip}(t_m, t_e)$ als Restkorrelation und $S^{div}(t_m, t_e)$ als Quotient der Signale:

$$S^{div}(t_m, t_e) = \frac{S(g_1, t_m, t_e) \cdot S^{dip}(t_m, t_e)}{S(g_2, t_m, t_e) \cdot S^{dip}(t_m, t_e)} = S_{div} \cdot \exp \left[-(\gamma t_e)^2 g_{eff}^2 D \left(t_m + \frac{2}{3} t_e \right) \right] \quad (5.2)$$

mit dem effektiven Gradienten $g_{eff} = g_1^2 - g_2^2$. Es empfiehlt sich, um das Dividieren durch kleine Zahlen zu vermeiden, die Messung im höheren Gradient (hg) durch die im niedrigen Gradient (ng) zu teilen, da dort der Diffusionsabfall bei gleichen Parametereinstellungen bei längeren Zeiten liegt. Das oben beschriebene Vorgehen erfordert sehr präzise Temperaturkontrolle, da sonst nicht der gleiche Selbstdiffusionskoeffizient in beiden Messungen vorliegt. Größtenteils wurden die Messungen daher am Stück hintereinander bei exakt gleicher Temperatur durchgeführt, und lediglich der Kryostat im Magnet verschoben. Ein Beispiel für solch eine Messung ist in Abb. 5.6 für PPG- LiClO_4 bei 300 K gezeigt, die Daten stammen aus [155] und wurden unter meiner Betreuung gemessen. Die gezeigten Abfälle sind bei der niedrigsten zugänglichen Temperatur aufgenommen, die SSR-Zeit ist kurz und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis entsprechend klein. Es ist deutlich ein nichtexponentieller Abfall zu erkennen, die geteilten Daten in Abb. 5.6 c) folgen jedoch wieder Gl. (4.78).

Ohne die Methode der Messung in verschiedenen Gradienten liefert die Anpassung zu hohe Diffusionskoeffizienten, wobei im Gegensatz zu dem gezeigten Extrembeispiel die Form der Echoabfälle nahezu exponentiell sein kann. Im Falle der Polymermessungen wurden al-

¹ Die einzelnen Polymersegmente verlieren in einer Polymerkette nicht restlos ihre Korrelation zueinander, da sie nicht komplett isotrop reorientieren können.

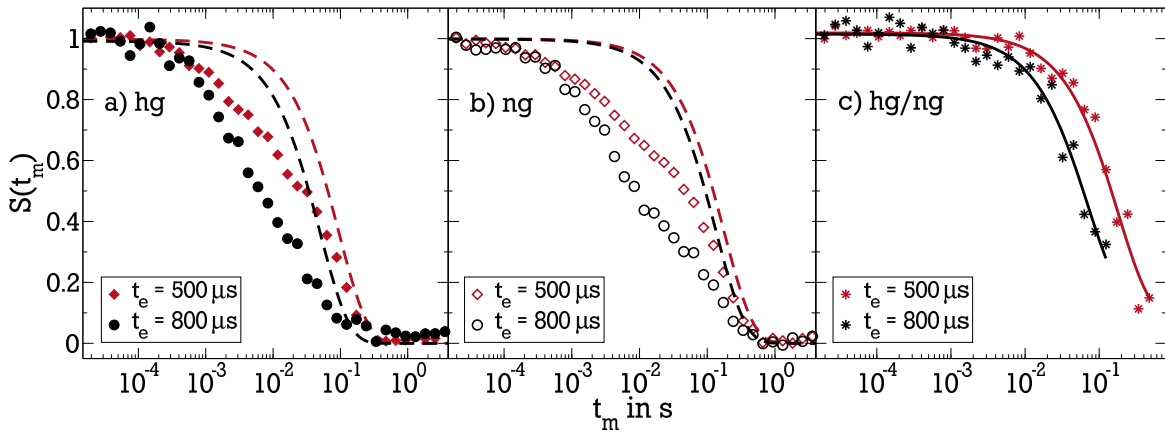


Abb. 5.6: ^1H -STE-SFG-Abfälle von PPG- LiClO_4 15:1 bei 300 K in einem a) hohen Gradient (hg, 134 T/m), einem b) niedrigen Gradient (ng, 57,4 T/m) und c) der Quotient aus beiden. Die gestrichelten Linien sind jeweils die theoretischen Abfälle bei gegebenem Gradient, Diffusionskoeffizient und SGR. Die Linien in c) sind Anpassungen mit Gl. (4.78). Die zusätzlichen Beiträge zu den STE-Zerfällen in a) und b) stammen von dipolaren Restkorrelationen, die in c) herausdividiert wurden.

le Selbstdiffusionskoeffizienten bei tiefen Temperaturen auf diese Art und Weise ermittelt. Bei hohen Temperaturen reicht eine einfache Diffusionsmessung aus. Das Kriterium für den Wechsel auf eine einfache Messung war der Vergleich zwischen apparentem Diffusionskoeffizient einer Einzelmessung und dem Diffusionskoeffizient nach obiger Methode. Betrug der Unterschied weniger als 5 %, wurde bei der nächst höheren Temperatur auf eine Division von zwei STE Abfällen verzichtet. In Abb. 5.7 sind Diffusionskoeffizienten gezeigt, die durch einfache Anpassungen von Gl. (4.78) an die Echozerfälle ermittelt wurden (lila und grüne Datenpunkte). Nur bei den tiefsten Temperaturen ist ein Abweichen der Echoform von einem monoexponentiellen Zerfall mit dem Auge erkennbar, ähnlich wie in Abb. 5.6 dargestellt. Allerdings zeigen die resultierenden Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu den geteilten Daten (blaue Diamanten) deutliche Abweichungen bis 330 K. Die apparenten Selbstdiffusionskoeffizienten scheinen bei niedrigen Temperaturen auf ein Plateau zu laufen, obwohl die molekulare Dynamik bei tiefen Temperaturen verlangsamen sollte. Die geteilten Daten zeigen dieses unphysikalische Verhalten nicht. Für hohe Temperaturen stimmen alle Auswertungen überein.

Die Methode der Messung in mehreren Gradienten eliminiert nicht nur Restkorrelationen, sondern alle Effekte, die nicht abhängig vom Feldgradienten sind, insbesondere Relaxationseffekte. Sind also die Relaxationsparameter einer Probe nicht bekannt oder zugänglich, kann durch das Teilen zweier verschiedener Echoabfälle das Signal auf den Diffusionsbeitrag reduziert werden. Polymerdiffusionskoeffizienten wurden unter anderem in [156] für reines PPG und in [97] für verschiedene Polymere mit dieser Methode ermittelt.

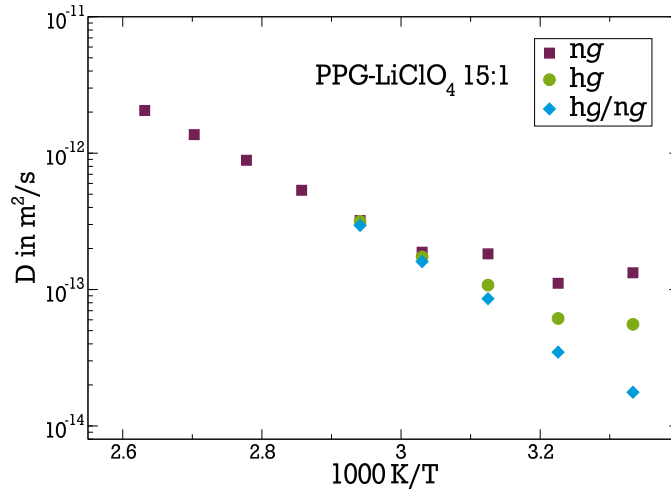


Abb. 5.7: Selbstdiffusionskoeffizienten D von PPG-LiClO₄ 15:1 nach Auswertung einzelner (grün und violett) und geteilter STE Abfälle (hellblau). Zu hohen Temperaturen reorientiert sich das Polymer schnell genug, sodass die Diffusion den Abfall des Signals dominiert und dipolare Restkorrelationen verschwinden.

5.4 Field-Cycling

Field-Cycling-NMR ermöglicht durch ein variables äußeres Feld \vec{B}_0 den Zugriff auf $T_1(\omega)$ und damit das direkte Messen der Spektraldichte $J(\omega)$. Ermöglicht wird dies durch einen schnell schaltbaren Elektromagnet, in dem \vec{B}_0 durch einen entsprechenden elektrischen Strom eingestellt werden kann. Die Methode basiert auf einem Feldzyklus aus Polarisation, Evolution und Detektion der Magnetisierung und wird im Folgenden näher erläutert. Dabei wird die Methode aufgrund ihrer Komplexität und der dafür erforderlichen umfangreichen Instrumentierung ausführlicher behandelt als vorangegangene NMR-Experimente. Field-Cycling-Messungen und Arbeiten am Aufbau bestimmen den Großteil der vorliegenden Dissertation.

5.4.1 Funktions- und Messprinzip

Während einer FC-Messung wird die SGR einer Probe in verschiedenen Evolutionsfeldern $B_{\text{evo}} = \omega_{\text{evo}}/\gamma$ mithilfe eines Feldzyklus detektiert, siehe Abb. 5.8.

Dazu lässt man als ersten Schritt die Magnetisierung in einem hohen Polarisationsfeld B_{pol} bis zu deren Gleichgewichtswert $M_{\infty}(B_{\text{pol}}) \propto B_{\text{pol}}$ aufbauen. Dann wird schnell (möglichst ohne Relaxation der Kernspins, auf einer Zeitskala von wenigen Millisekunden) in das gewünschte Evolutionsfeld B_{evo} geschaltet. Der Einfluss der endlichen Schaltzeiten soll an dieser Stelle vernachlässigt werden, er wird an späterer Stelle ausführlich diskutiert. In B_{evo} strebt die Magnetisierung für eine bestimmte Evolutionszeit t_{evo} ihrem neuen Gleichgewichtswert $M_{\infty}(B_{\text{evo}})$ entgegen, bevor erneut schnell in ein hohes Feld, das Detektionsfeld B_{det} , geschaltet wird. Dort wird die Magnetisierung abhängig von t_{evo} mittels FID detektiert. Durch Variation der Evolutionszeit lässt sich der zeitabhängige Magnetisierungsunterschied (Kontrast) zwischen $M_{\infty}(B_{\text{evo}})$ und $M(t_{\text{evo}}, B_{\text{evo}})$ bestimmen. Damit ist die Relaxationszeit

$T_1(\omega_{\text{evo}})$ in B_{evo} zugänglich, die benötigt wird, um den entsprechenden Gleichgewichtswert zu erreichen. Man spricht bei solch einem Feldzyklus von einer *vorpolarisierten* Messung. Der zugehörige Magnetisierungsverlauf ist in Abb. 5.8 als grüne Linie dargestellt. Das Polarisationsfeld wird benötigt, um den Kontrast der Gleichgewichtsmagnetisierungen zu erhöhen. Ohne B_{pol} wäre der detektierte Kontrast derjenige zwischen $M(0)$ und $M(B_{\text{evo}})$, also klein für kleine B_{evo} . Folglich muss bei hohen $B_{\text{evo}} \approx B_{\text{pol}}$ ohne Vorpolarisation gemessen werden, da der Unterschied der Magnetisierungen sonst ebenfalls klein wird. In der Praxis wird ungefähr bei der Hälfte des maximalen B_{evo} die Messmethode gewechselt. Der Rest des Feldzyklus bleibt gleich.

Während den Schaltzeiten entwickelt sich die Magnetisierung entsprechend der Änderung des anliegenden Feldes. Da die Schaltgänge im Experiment immer konstant bleiben, ist der

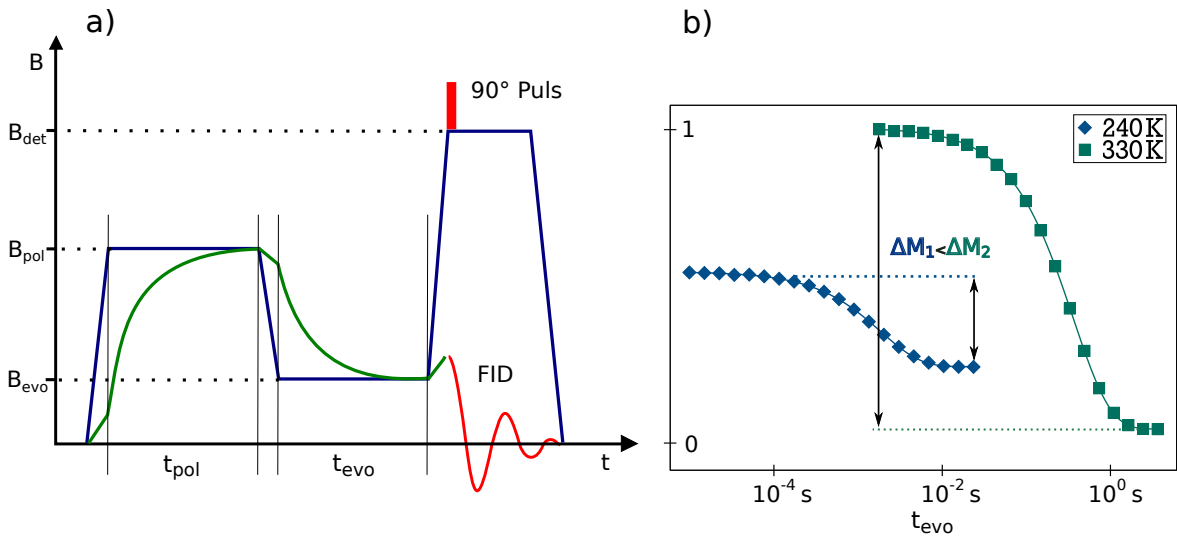


Abb. 5.8: a) Feldzyklus (blau) einer vorpolarisierten Messung im FC. Nach einer Aufbauzeit t_{pol} im Polarisationsfeld (B_{pol}) wird in das Evolutionsfeld (B_{evo}) geschaltet. Der Magnetisierungsverlauf (grün) in das Gleichgewicht während t_{evo} wird im Detektionsfeld (B_{det}) mittels FID (rot) aufgezeichnet. b) Magnetisierungskurven von PPG bei 20 kHz Evolutionsfeld. Die zwei gezeigten Temperaturen von 330 K (grün) und 240 K (blau) entsprechen jeweils einem T_1 von 350 ms bzw. 2 ms. Ein kurzes T_1 führt zu einem Kontrastverlust der Magnetisierungskurve. Die dargestellten Magnetisierungskurven sind um den Curie-Faktor korrigiert.

Effekt für hinreichend lange T_1 nur ein konstanter Offset in dem detektierten Kontrast, ändert also nicht das gemessene T_1 .

Prinzipiell ist es möglich, in jedem B_{evo} mittels Saturation-Recovery Experiment das T_1 ohne Feldzyklus zu bestimmen. Dazu müsste jedoch für jedes neue B_{evo} der Schwingkreis des Probenkopfes angepasst werden. Außerdem ist das NMR-Signal proportional zum äußeren Feld, für kleine B_{evo} wäre es also entsprechend klein. Diese Problematiken werden mit dem Feldzyklus umgangen. Die Detektionsfrequenz bleibt immer gleich, dies ermöglicht die Messung von beliebigen $T_1(\omega)$ ohne Änderungen an der Hardware. Zusätzlich kann immer bei maximalem Feld detektiert werden, also erfolgen die Messungen mit optimalem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis.

Der zugängliche Zeitbereich, in dem SGR-Zeiten messbar sind, ist sowohl nach oben als auch

nach unten apparativ beschränkt. Lange T_1 -Zeiten erfordern eine lange Polarisation zum Magnetisierungsaufbau, bzw. ein langes t_{evo} , um den Magnetisierungsverlauf aufzuzeichnen. Die dabei erzeugte ohmsche Wärme kann im derzeitigen Aufbau nicht für beliebige Zeiten gekühlt werden. Es ergibt sich nach aktuellem Stand eine längste Polarisationszeit von ca. einer Minute. Auf die Gründe der Beschränkung wird in Abschnitt 5.4.3 eingegangen. Messungen von kurzen T_1 sind im Wesentlichen durch die benötigten Schaltzeiten beim Wechsel der Felder beschränkt. Der Schaltvorgang von B_{pol} nach B_{evo} dauert je nach Setup ca. 2 bis 4 Millisekunden. In dieser Zeit relaxieren die Spins der Probe bereits und Magnetisierungs- kontrast geht verloren, da das Anfangsplateau sinkt. Außerdem baut sich beim Übergang in das Detektionsfeld wieder Magnetisierung auf, damit steigt das Endplateau der Magnetisierungskurve an und der Kontrast sinkt weiter, siehe Abb. 5.8 b). Bei hinreichend kurzen T_1 ist der Kontrast in der Größenordnung des Rauschens und damit zu klein für eine Anpassung. Der Effekt der Schaltzeiten ist komplex und wird in Abschnitt 5.5 getrennt diskutiert.

Im Labor der AG Vogel können unterschiedliche FC-Setups (FC1 und FC2) verwendet werden, die sich im Aufbau und der jeweiligen Stromquelle unterscheiden. Das Spektrometer FC1 besteht aus einer sechslagigen Solenoidspule, deren innerer Durchmesser 30 Millimeter beträgt. Die Spule wird direkt von Perfluoropolyether als Kühlmittel durchströmt und kann hohe Dauerleistungen von 35 kW entsprechend kühlen. FC1 kann mit zwei Stromquellen betrieben werden, einer analogen Stromquelle mit 50 V Versorgungsspannung und 1000 A Maximalstrom (41 MHz ^1H -Detektionsfrequenz) und einer getakteten Stromquelle von Siemens (GPA Gradientenverstärker) mit 500 V Spannung und 2000 A Maximalstrom (ca. 80 MHz ^1H -Detektionsfrequenz). Erstere ermöglicht auch Messungen in kleinen Evolutionsfeldern über Sekundärspulen, letztere liefert aufgrund des höheren Detektionsfeldes eine erhöhte Sensitivität. Daher wurden alle ^7Li - und ^2H -FC-Messungen mit der Stromquelle von Siemens durchgeführt.

Das Spektrometer FC2 ist grundlegend anders aufgebaut. Es besteht aus einem Paar von Flachspulen, die über ein Joch verbunden sind. Im Mittelpunkt des Spulenpaares befindet sich zwischen zwei Polschuhen ein Spalt, in dem ein homogenes Magnetfeld erzeugt wird. Dieses ist aufgrund der magnetischen Permeabilität des Jochs gegenüber dem Feld einer einfachen Solenoidspule erhöht. Daher erreicht FC2 mit einem niedrigen Maximalstrom von 200 A ein Detektionsfeld von 40 MHz und einen Evolutionsfeldbereich von ca. 10 kHz bis 25 MHz. Als Stromquelle wird einer der drei Kanäle der Siemens-Stromquelle verwendet. Der Nachteil des Spektrometers ist die kleine Abmessung des Luftspalts, welcher den Aufbau des Probenkopfes geometrisch einschränkt. Zusätzlich verhindert die Sättigung des Jochmaterials ein höheres Detektionsfeld.

Im Folgenden soll die Schaltung der Stromquellen zur Erzeugung des Feldzyklus in FC1 vorgestellt werden. Das Spektrometer weist einen komplexeren Aufbau als FC2 auf und ist in den Spezifikationen deutlich variabler. Zudem wurden an FC1 ein Großteil aller FC-Messungen durchgeführt.

5.4.2 FC1

Das Spektrometer FC1 entstand über mehrere Abschlussarbeiten in Darmstadt, stellvertretend wird auf den ersten Aufbau [117] und die Implementierung kleiner Evolutionsfelder [157] verwiesen. Die benötigten Magnetfelder werden über drei verschiedene Stromquellen geregelt, mit jeweils eigener Regeleinheit und felderzeugender Spule. Diese sind in einem Schaltbild mit dem jeweils abgedeckten Feldbereich in Abb. 5.9 dargestellt. Mehrere untereinander abgestimmte Stromquellen sind nötig, um die erforderliche Präzision der Felder zu gewährleisten, da analoge Elektronik nicht beliebig genau ansteuerbar ist. Jede Stromquelle inklusive der Regelung und der Spule ist speziell auf ihren Arbeitsbereich abgestimmt, der im Weiteren in Frequenzeinheiten der ^1H -Resonanzfrequenz angegeben wird. Das Polarisations-

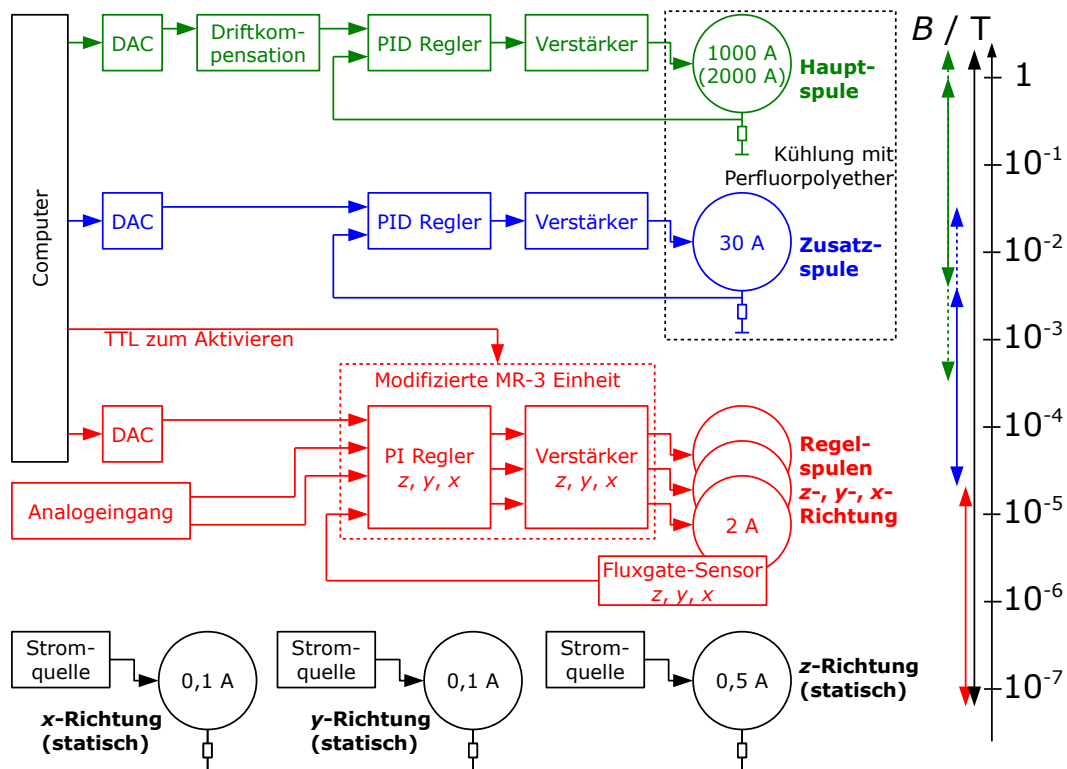


Abb. 5.9: Schaltung der verschiedenen Spulensysteme im FC1 Aufbau. Die unterschiedlichen Spulengruppen werden getrennt von eigenen Stromquellen betrieben, die auch jeweils eigene Regelungen besitzen. Grün stellt die Hauptspule mit dem höchsten Maximalfeld dar, Blau eine Zusatzspule für tiefe Felder bis 1 kHz und in Rot eine Regeleinheit für Magnetfelder kleiner als 1 kHz, die über einen Fluxgatesensor geregelt wird. Die Zeichnung ist aus [157] übernommen.

tionsfeld von 30 MHz, große Evolutionsfelder bis 1,5 MHz und das Detektionsfeld von ca. 41 MHz werden über die Hauptspule erzeugt (Abb. 5.9, grün). Die Spulengruppe befindet sich in einem Plexiglasgehäuse und ist direkt vom Kühlmittel umgeben.

Evolutionsfelder zwischen 1,5 MHz und 250 kHz teilen sich die Hauptspule und eine Zusatzspule (Abb. 5.9, blau) auf. Kleinere B_{evo} generiert die Zusatzspule allein. Diese ist ebenfalls im Kühlkörper verbaut und besteht aus einem Paar solenoider Spulen. Die entsprechende

Stromquelle liefert 30 A Maximalstrom. Schaltgänge von B_{pol} auf B_{evo} und von B_{evo} auf B_{det} bei entsprechend kleinen Evolutionsfeldern müssen zwischen den Stromquellen abgestimmt werden.

Für sehr kleine B_{evo} , die deutlich unter dem Erdmagnetfeld liegen, kommt eine aktive Feldregelung zum Einsatz (Abb. 5.9, rot), die das Feld mit maximal 2 A in x-, y- und z-Richtung regulieren kann. So sind Evolutionsfelder von 1 kHz bis minimal 3 Hz zugänglich [158].

Unabhängig von allen variablen Stromquellen wird das Erdmagnetfeld sowie andere statische Magnetfelder in der Hauptspule über Kompensationsspulen zusätzlich ausgeglichen (Abb. 5.9, schwarz). Alle Regelungen und Schaltzeiten der einzelnen Stromquellen müssen vor der Messung aufeinander abgestimmt werden, um einen fehlerfreien Schaltgang zu gewährleisten. Zudem werden die Evolutionsfelder vor einer Messreihe stets auf eine Abweichung kleiner als 5 % vom Sollwert kalibriert. Bei großen Feldern wird die Kalibrierung über Hallsonden vorgenommen, bei kleinen Feldern über das NMR-Signal selbst [158].

Abbildung 5.10 zeigt die gesamte Spulenanordnung mit Kühlkörper, sowie die freigelegten Haupt- und Zusatzspulen. In den grünen Ringen sind Regelspulen in Helmholtzanordnung für sehr kleine Felder sowie die statischen Kompensationsspulen verbaut. Apparative Arbei-

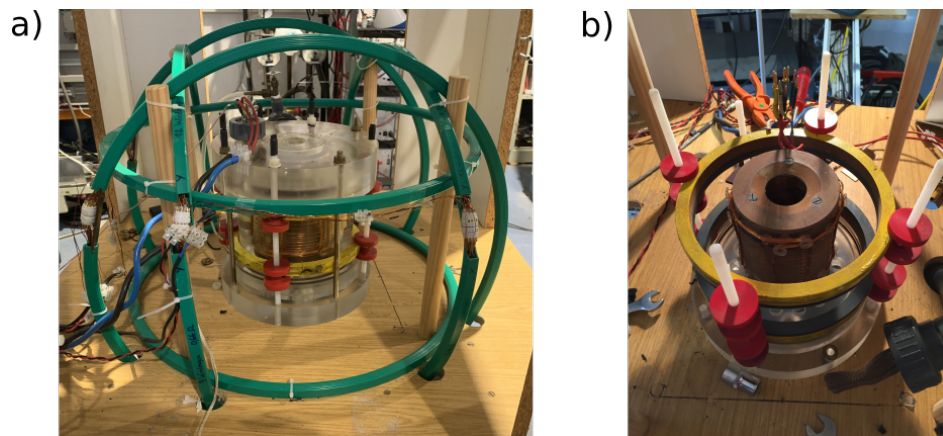


Abb. 5.10: a) Gesamte Spulenanordnung mit Kühlgehäuse aus Plexiglas, b) Hauptspule (innen) und Zusatzspulen (außen). Die Sattelspulen in X-Y-Richtung werden nicht verwendet.

ten während der vorliegenden Dissertation bezogen sich hauptsächlich auf die Hauptspule und deren Stromversorgung.

Zum Verständnis des Aufbaus ist ein vereinfachter Schaltplan in Abb. 5.11 gezeigt.

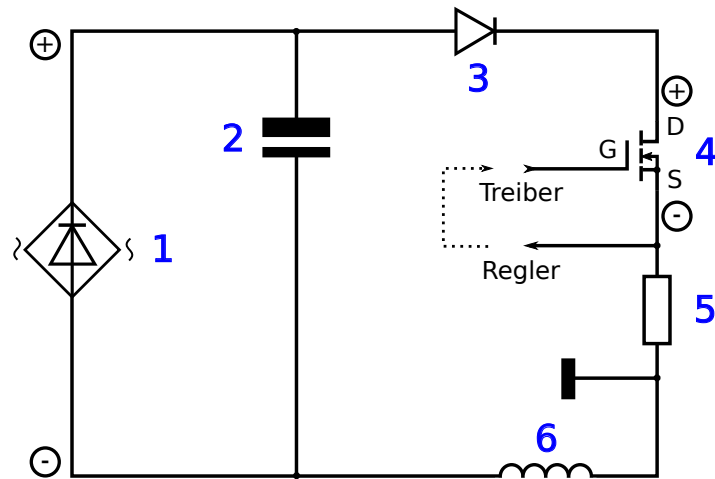


Abb. 5.11: Schaltplan der Hauptspule und Stromquelle. (1) Gleichrichter, (2) Kondensatorbank, Kapazität ca. 1 F, (3) Schutzdioden, (4) Transistorbank bestehend aus 120 MOSFETs, (5) Referenzwiderstand zur Stromregelung, (6) Hauptspule, Induktivität ca. $190\ \mu\text{H}$.

Die Netzspannung speist über einen Transformator den Gleichrichter (1) und damit die Kondensatorbank. Der Strom wird über eine Transistorbank (4) geschaltet, die mit 120 MOSFETs (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*) bestückt ist. Er fließt dann über die Hauptspule (6) zurück an den Gleichrichter. An einem Referenzwiderstand (5) wird der Strom gemessen, mit dem Sollwert verglichen und über einen Treiber entsprechend die Gate-Spannung geregelt. Der Regler liegt dazu auf dem gleichen Potential wie der Referenzwiderstand.

5.4.3 Apparative Entwicklung und technische Daten

Zu Beginn der Messungen für diese Dissertation kam es zu einer Überhitzung der alten Transistorbänke, durch eine Kettenreaktion kam es zum Durchschlag jedes einzelnen Transistors². Die Ursache lag in der Überhitzung der Transistorbänke durch mangelhafte Kühlung. In Abb. 5.12 ist eine alte Transistorbank aus Aluminium gezeigt. Die Kühlkanäle, durch die Kühlwasser gepresst wird, sind korrodiert und verstopft.

Da Reparaturen nicht möglich waren, wurde innerhalb der AG Vogel ein Neubau beschlossen, der die Nachteile der alten Konstruktion beheben sollte. An der Demontage, Planung der

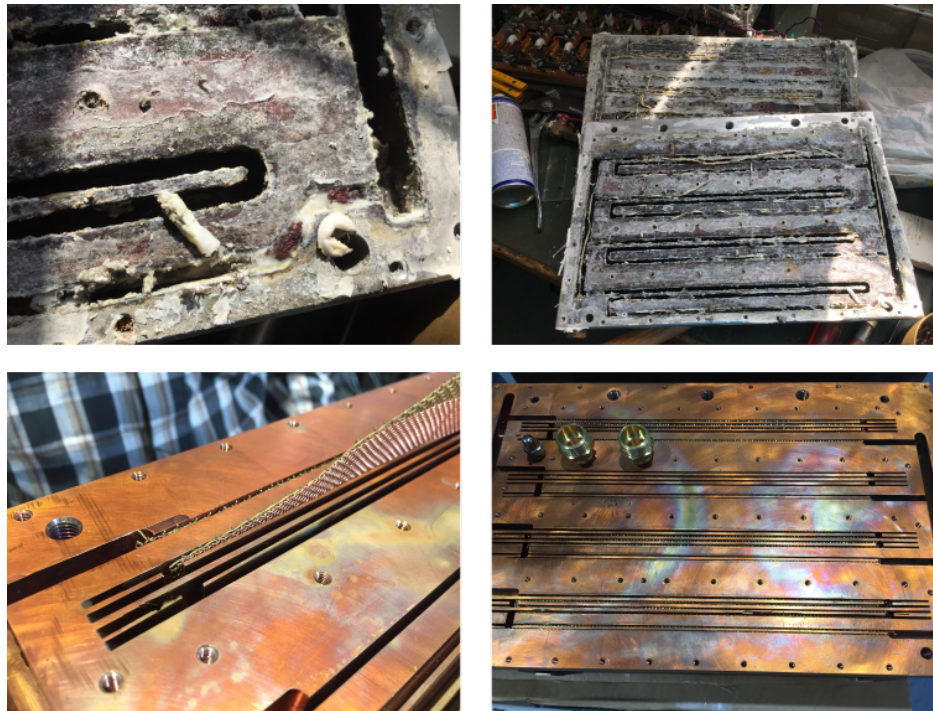


Abb. 5.12: Alte Transistorbank aus Aluminium (oben) und neue Transistorbank aus Kupfer (unten). Da die alte Bank mit Wasser gekühlt wurde, ist sie stark korrodiert, die Kühlkanäle sind verstopft. Die neue Bank wird mit einem inerten, niedrigviskosen Polymer (Perfluorpolyether) als Kühlmittel betrieben.

neuen Transistorbänke und deren Aufbau war ich, zusammen mit A. Privalov, maßgeblich beteiligt. Das Kühlmittel wurde zum Korrosionsschutz auf das inerte, niedrigviskose Polymer Perfluorpolyether umgestellt. Um laminaren Fluss und damit eine geringe Kühlleistung zu vermeiden, wurde die Anzahl der Kühlkanäle in den neuen Kühlplatten erhöht und deren Durchmesser verringert. Zudem enthalten die neuen Kanäle Kupfernetze, die den Kühlmittelfluss verwirbeln, ebenfalls in Abb. 5.12 gezeigt. Der resultierende höhere Fließwiderstand wird durch eine zusätzliche Umwälzpumpe kompensiert, die den Kühlmitteldruck um 3 bar erhöht. Die neuen Bänke wurden von P. Seipel mit einem CAD Programm entworfen und sind aus Kupfervollmaterial gefertigt. Die gesamte Bank besteht aus zwei identischen Kupferplatten mit jeweils 60 Transistoren.

² Poff!

Zusätzlich zu der Kühlung war die Auswahl neuer Transistoren nötig, da das vorherige Modell nicht mehr verfügbar war. Die Wahl fiel auf Feldeffekt-Transistoren von International Rectifier des Typs IRFP90N20D, mit einer Eingangskapazität von 6 nF und einem nominellen kontinuierlichen Drain-Strom von 94 A bei 25° C.

Jeder MOSFET hat herstellungsbedingt eine unterschiedliche Kennlinie, mit welcher der erlaubte Stromfluss von der Gatespannung abhängt. Diese Kennlinien müssen für alle Transistoren symmetrisiert werden, um eine gleichmäßige Belastung zu gewährleisten. Ansonsten werden nacheinander alle MOSFETs überbelastet und zerstört. Um eine gute Symmetrisierung zu realisieren wurden von mir und M. Rosenstihl von 201 MOSFETs des gleichen Typs jeweils Kennlinien aufgenommen, die in Abb. 5.13 aufgetragen sind. Mit einem Clusteralgo-

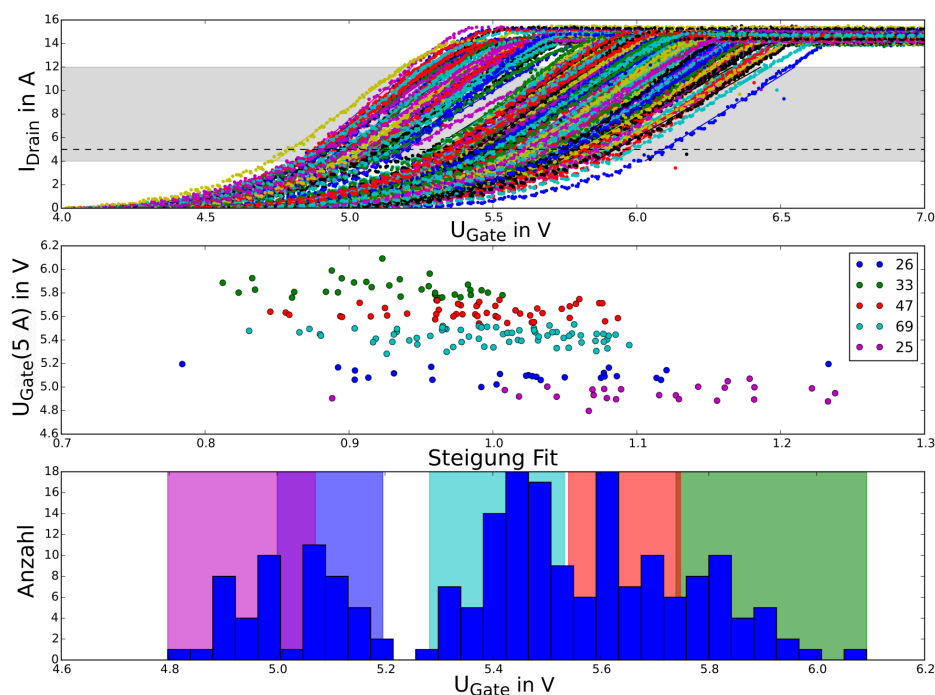


Abb. 5.13: Messprotokoll der Auswahl neuer Transistoren für die Transistorbank. Jede einzelne Kennlinie wurde in einem Prüfstand aufgezeichnet (oberes Bild) und mit einem Clusteralgorithmus von Python anhand der Kennlinie sortiert. Die ähnlichsten Transistoren (türkis, rot, Teile von grün) wurden verbaut, die Transistorbank ist damit von vorneherein symmetrisiert.

rithmus von Python können diese in Gruppen aufgeteilt werden, die 120 MOSFETs mit der ähnlichsten Kennlinie wurden für die Montage verwendet. Damit ist die Transistorbank vor-symmetrisiert, eine Feinjustierung wurde am fertigen Aufbau anhand von Symmetrisierungswiderständen vorgenommen. Alle Transistoren sind einzeln mit selbstgefertigten Klammern montiert, um die Kontaktierung zu verbessern. Abbildung 5.14 zeigt den fertigen Aufbau,

Details finden sich in der Bildunterschrift³.

Die neue Transistorbank funktioniert stabil, der Betrieb ist jedoch auf $T_1 < 10$ s limitiert, ab dieser Zeit kann unabhängig vom Dutycycle die ohmsche Wärme an der Transistorbank nicht mehr abgeführt werden. Dieser Zustand ist nicht ideal, da er das Messfenster bei tie-

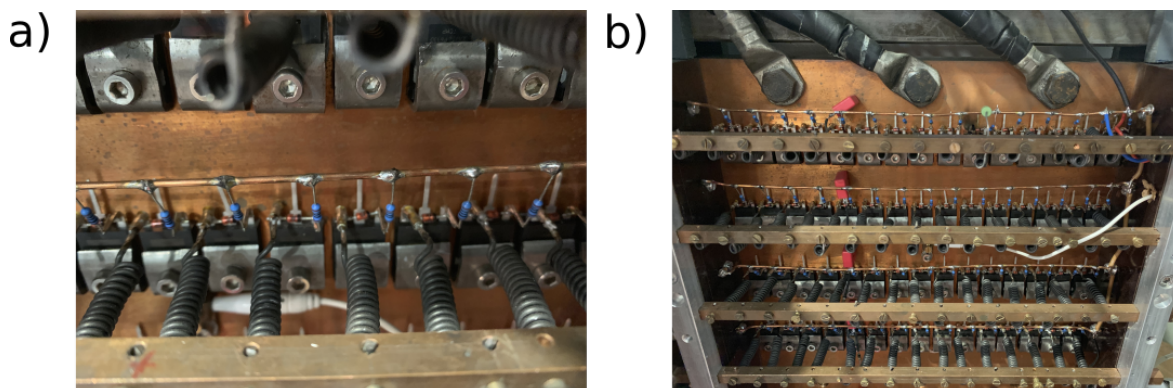


Abb. 5.14: Montierte obere Hälfte der Transistorbank. a) Die Transistoren werden einzeln über einen Symmetrisierungswiderstand (Spirale) an Source angeschlossen, eine Diode schützt den Übergang zwischen Gate (blauer Widerstand) und Source. b) Auf jeder Hälfte der Transistorbank sitzen 60 MOSFET Leistungstransistoren. In weiß ist ein Temperatursensor zu sehen, der an eine Sicherheitsabschaltung gekoppelt ist.

fen Temperaturen (langen T_1) einschränkt. Ein Ansatzpunkt zur Verbesserung sind dabei die eingearbeiteten Kupfernetze in den Kühlkanälen, die vermutlich einen zu großen Fließwiderstand hervorrufen.

Schaltzeiten, Stabilität und Messbereiche sind unverändert im Vergleich zu der Dissertation von B. Kresse. Entsprechende Daten können [157] entnommen werden. Eine Zusammenfassung der technischen Spezifikationen und jüngster instrumenteller Entwicklung liefert [159], wo zudem eine Bandbreite an physikalischen Anwendungen diskutiert wird.

Zusätzlich ergaben sich während der Messungen für die Dissertation signifikante Änderungen an den verwendeten Probenköpfen für beide Field-Cycling Spektrometer. Beide Modelle, für FC1 und FC2, sind in Abb. 5.15 abgebildet. Der Probenkopf für FC1 wurde maßgeblich von B. Kresse entworfen und besteht aus einem Dewar-Becher, in den über Zu- und Rückleitung temperiertes Gas geleitet wird. Über einen definierten Durchfluss und einen Typ N Temperatursensor in der Rückleitung kann die Temperatur auf $\pm 0,2$ K genau eingestellt werden. Das vorherige Setup war lediglich mit einem Hartschaum isoliert und wies gerade bei tiefen Temperaturen hohe Kälteverluste nach außen auf. Die Vakuumisolierung ermöglicht einen Messbereich von ca. 130 K bis 400 K mit präzise reproduzierbarer Temperatur. Mit diesem Setup sind in FC1 ^1H - und ^{19}F -90°-Pulslängen von 0,8 bis 1,1 μs möglich. Pulslängen für ^7Li - und ^2H -Messungen sind entsprechend dem γ -Verhältnis länger.

Der Probenkopf für FC2 ist im Rahmen der Masterarbeit von E. Steinrücken überarbeitet worden. Er besitzt nun eine verbesserte Isolation und einen neuen Anschluss an die Gasversorgung zur Temperierung. Ein-Typ-N Temperatursensor wurde in der Nähe der Probe

³ Die gesamte Montage, Testphase, Nachjustierung und Austausch fehlerhafter Transistoren dauerte neun Monate.

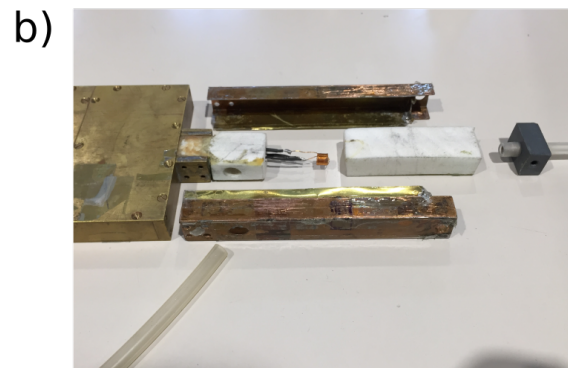
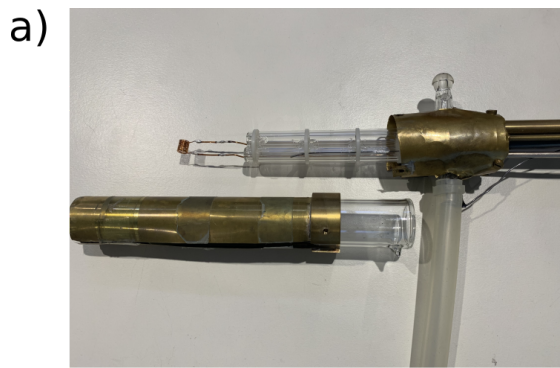


Abb. 5.15: a) Neuer Probenkopf von FC1 mit abgezogenem Dewar-Becher. Die B_1 -Spule ist unten in dem Becher platziert, um eine gute Isolierung zu gewährleisten. b) Umgebauter Probenkopf von FC2, erkennbar sind von außen nach innen die Abschirmung, neue Isolierung und die B_1 -Spule.

platziert. Im Gegensatz zum alten Aufbau lässt sich nun die Temperatur reproduzierbar auf $\pm 0,5$ K genau einstellen. Vorherige Überprüfungen ergaben Schwankungen von bis zu 5 K bei tiefen Temperaturen. Detaillierte Angaben zum Umbau finden sich in [160], in dieser Abschlussarbeit wurden einige FC-Messungen an FC2 durchgeführt.

5.5 Suszeptibilitätsdarstellung in der NMR

Die in Kap. 4.4 behandelte spektrale Dichte ist proportional zur Spin-Gitter-Relaxationsrate und damit direkt mittels FC-NMR zugänglich. Prinzipiell enthält also die Relaxationsrate alle zugänglichen dynamischen Informationen wie Form, Kopplungsstärke und Korrelationszeit. Es ist jedoch außerdem möglich, in die Suszeptibilitätsdarstellung zu wechseln, die einen direkten Vergleich der FC-Daten mit anderen frequenzabhängigen Methoden wie dielektrischer Spektroskopie (BDS) und dynamischer Lichtstreuung (LS) ermöglicht. Um eine spektrale Dichte in eine Suszeptibilität zu überführen, wird das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) ausgenutzt [88, 92]:

$$\omega \cdot J(\omega) = \frac{1}{\chi_0 \cdot k_B T} \cdot \chi''(\omega), \quad (5.3)$$

wobei χ_0 die statische Suszeptibilität ist. Das FDT setzt die mikroskopische Dynamik bei thermischem Gleichgewicht mit der makroskopischen Antwortfunktion eines Systems in Beziehung, welches eine kleine Störung erfährt. Anders ausgedrückt ist der dissipative Anteil der Antwort auf eine lineare Anregung gleich der molekularen Dynamik hervorgerufen durch thermische Fluktuationen.

Das Theorem erlaubt es, eine Spektraldichte durch Multiplikation mit ω in eine Suszeptibilität umzuwandeln. Insbesondere lässt sich eine NMR-Suszeptibilität $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ mit Gl. (4.38) und Gl. (5.3) definieren:

$$\frac{\omega}{T_1(\omega)} = \mathfrak{C}[\chi''(\omega) + 2\chi''(2\omega)] \equiv 3\mathfrak{C}\chi''_{\text{NMR}}(\omega). \quad (5.4)$$

Hier wird der Faktor 3 benötigt, um $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ zu normieren. Diese Darstellung ist nun ähnlich zu anderen Suszeptibilitätsgrößen wie der dielektrischen Suszeptibilität $\chi''_{\text{BDS}}(\omega)$, die wiederum proportional zum dielektrischen Verlust $\epsilon''(\omega)$ ist. Für breite Verteilungen von Korrelationszeiten auf logarithmischer Skala unterscheidet $\chi''(2\omega)$ sich nur wenig von $\chi''(\omega)$. Damit können wie eingangs erwähnt Suszeptibilitäten verschiedener Methoden direkt miteinander verglichen werden. Wegbereitende Arbeiten zur Suszeptibilitätsdarstellung in FC-NMR wurden in der Gruppe Rössler, Universität Bayreuth, durchgeführt, und decken sowohl molekulare Flüssigkeiten als auch Polymere ab [119]. Einen umfangreichen Überblick liefern die Dissertationen [124] und [161].

Für FC-NMR an dipolar gekoppelten Systemen, z. B. Spin-1/2-Kernen wie ^1H und ^{19}F , finden sich in der Suszeptibilitätsdarstellung jeweils typische Strukturen, die, in verschieden starker Ausprägung, immer auftreten. Diese sollen kurz vorgestellt werden, um einen Überblick über die Komplexität dieser Messungen zu geben.

Da die Dipolkopplung eine Mehrteilchenwechselwirkung ist, kommt es zusätzlich zur intramolekularen Relaxation auch zur intermolekularen Relaxation zwischen Kernspins verschiedener Moleküle. Es gibt also jeweils einen Beitrag der intra- (χ''_{intra}) und einen Beitrag der intermolekularen (χ''_{inter}) Relaxation zur beobachteten Suszeptibilität. Davon weist χ''_{intra} einen zeitabhängigen Rotationsanteil, χ''_{inter} einen zeitabhängigen Translations- und Rotationsanteil auf. Dies wurde bereits im Rahmen der entsprechenden Korrelationsfunktionen und spektralen Dichten in Kap. 4.6 diskutiert.

Die dort eingeführte Näherung $J_{\text{inter}}(\omega) + J_{\text{intra}}(\omega) \approx J_{\text{trans}}(\omega) + J_{\text{rot}}(\omega)$ wird in dieser Arbeit

auch für die Anpassung von Suszeptibilitäten verwendet. Folglich wird für dipolar gekoppelte Systeme

$$\chi''_{\text{DD}}(\omega) = \chi''_{\text{inter}}(\omega) + \chi''_{\text{intra}}(\omega) \approx \chi''_{\text{trans}}(\omega) + \chi''_{\text{rot}}(\omega) \quad (5.5)$$

angesetzt, also der Rotationsanteil der intermolekularen Wechselwirkung in dem der intramolekularen Wechselwirkung absorbiert. Folglich dominiert χ''_{intra} bei hohen Frequenzen, und $\chi''_{\text{inter}} \equiv \chi''_{\text{trans}}$ bei niedrigen. Letztere Suszeptibilität wird über das bereits erwähnte FFHS-Modell parametrisiert. Damit kann ein Ausdruck für die gesamte homonukleare Dipolkopplung der frequenzabhängigen Relaxation gefunden werden:

$$\begin{aligned} \chi''_{\text{DD}}(\omega) = & \frac{1}{5}I(I+1)(C_{\text{DD, intra}})^2 \{ \chi''_{\text{rot}}(\omega) + 2\chi''_{\text{rot}}(2\omega) \} \\ & + \frac{2}{5}I(I+1)N_{\text{I}} \frac{4\pi}{3d^3} \left(\frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi} \right)^2 \{ \chi''_{\text{FFHS}}(\omega) + 2\chi''_{\text{FFHS}}(2\omega) \}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Hier ist I der Kernspin, N_{I} die Spindichte und d der Durchmesser der harten Kugeln (kleinstmöglicher Abstand der Moleküle) wie in Kap. 4.5 bereits eingeführt. Die effektive Kopplungskonstante $C_{\text{DD, intra}}$ ist $\frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{r_{\text{II}}^3}$ für ein Spinpaar mit festem Abstand r_{II} , für n Kernspins im gleichen Molekül jeweils die Summe über alle $n - 1$ Nachbarn. Variiert deren Abstand, so verkleinert sich die effektive Kopplungskonstante [162]. Bei zusätzlicher heteronuklearer Kopplung erweitert sich $\chi''_{\text{DD}}(\omega)$ um Mischterme der betreffenden Kernspezies [163]. Über $\chi''_{\text{trans}}(\omega)$ kann insbesondere der jeweilige Diffusionskoeffizient der Translationsbewegung der betrachteten Moleküle bestimmt werden [162, 163]. Das FFHS-Modell beschreibt Fick'sche Diffusion von harten Kugeln, siehe Kap. 4.5, Gl. (4.50). Da jeweils zu allen ^1H und ^{19}F -FC-Messungen begleitende SFG-Diffusionsmessungen durchgeführt wurden, die einen größeren Bereich an zugänglichen Diffusionskoeffizienten abdecken [139, 163], wird auf nähere Betrachtung der in FC-NMR zugänglichen Diffusionskoeffizienten verzichtet.

Besitzt das betrachtete System Moleküle mit internen Bewegungsfreiheitsgraden, z. B. die Rotation einer Methylgruppe, können diese zeitlich stark von der Rotation des ganzen Moleküls entkoppelt sein. Sie stellen damit einen zusätzlichen Bewegungsprozess dar, exemplarisch $\chi''_{\text{methyl}}(\omega)$ genannt. Weiterhin können noch Sekundärprozesse $\chi''_{\beta}(\omega)$, typisch für (Typ B) Glasbildner, auftreten. Hier soll die Nomenklatur β einen beliebigen Sekundärprozess verdeutlichen, nicht notwendigerweise einen Johari-Goldstein β -Prozess. Alle vier oben genannten Teilprozesse kommen sowohl in PPG-basierten Polymerelektrolyten als auch in den Ionischen Flüssigkeiten der Imidazol-Familie vor. Die betrachteten Moleküle sind dipolar gekoppelte Systeme (^1H und ^{19}F -FC-NMR). Sowohl PPG als auch die Kationen der IL weisen Methylgruppen auf und für beide Systemklassen finden sich Sekundärprozesse, [35, 82] bzw. [164]. Diese Vielzahl an dynamischen Beiträgen ergibt eine komplexe Suszeptibilitätsform, skizziert in Abb. 5.16, die näherungsweise als Summe $\chi''_{\text{exp}}(\omega)$ der Teilprozesse gemessen wird. Im Allgemeinen kann jeder der erwähnten Prozesse eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Ist nun nicht die gesamte Frequenzbandbreite, sondern nur ein Ausschnitt zugänglich, verändert sich bei jeder neuen Temperatur die Messgröße $\chi''_{\text{exp}}(\omega)$ derart, dass keine Masterkurve gebildet werden kann. Durch den geringen Ausschnitt des messbaren Bereichs ist $\chi''_{\text{exp}}(\omega)$ damit nicht gänzlich zugänglich. Die geringe Frequenzbandbreite ist der größte Nachteil der FC-Methode gegenüber BDS und DLS.

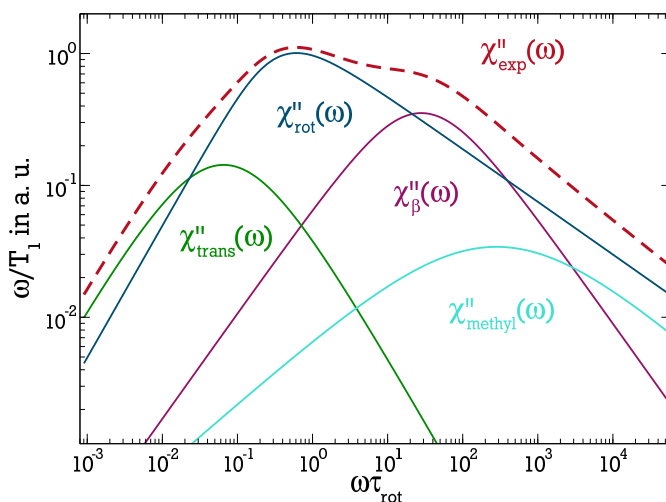


Abb. 5.16: Exemplarische Skizze einer NMR-Suszeptibilität, die eine unterkühlte Flüssigkeit mit Sekundärprozessen zeigt. Die jeweiligen Peakpositionen und -höhen sind systemabhängig. Das Frequenzfenster ist deutlich größer dargestellt als experimentell zugänglich. Die sich überlagernden Teilprozesse werden im Text erläutert.

Entsprechende FC-Daten müssen deshalb mit großer Sorgfalt interpretiert werden. In dieser Arbeit wurden immer möglichst modellfreie Interpretationen der Suszeptibilitäten angestrebt. Die Anzahl der freien Parameter bei Anpassungen wurde möglichst reduziert. Typischerweise funktioniert eine quantitative Analyse von FC-Daten bis zum Erreichen des Suszeptibilitätsmaximums gut, hochfrequente Anteile sind meist aufgrund der Sekundärprozesse zu komplex, um sie auszuwerten. Die Separation der Strukturrelaxation der molekularen Reorientierung aus den experimentellen ^1H - und ^{19}F -FC-Daten ist der Schwerpunkt der FC-Analysen in dieser Arbeit.

Einfluss endlicher Schaltzeiten

Da bei FC-NMR die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 die Messgröße ist, muss zur Betrachtung der experimentellen Einschränkung dieser Methode der zugängliche Zeitbereich der SGR betrachtet werden. Dieser ist sowohl nach unten als auch nach oben apparativ beschränkt, siehe Kap 5.4.1. Damit unterliegt der zugängliche Frequenzbereich, zusätzlich zu dem durch B_{evo} gegebenem Feldbereich, einer weiteren Einschränkung. Bisher nicht diskutiert ist der Effekt der endlichen Schaltzeit, dies wird im Folgenden anhand des Streckungsparameters β_{KWW} der Magnetisierungskurven und der Suszeptibilität χ''_{NMR} vorgenommen.

Wie bereits in Kap 5.4.1 thematisiert, relaxieren Spins auch in der Schaltzeit. Liegt $T_1(\omega)$ in deren Größenordnung, geht dadurch ein großer Teil der Magnetisierung verloren. Unterliegen die Relaxationszeiten der Spins einer Verteilung, so relaxieren bevorzugt Spins mit kurzem T_1 in der Schaltzeit, das gemessene mittlere T_1 ist länger als das tatsächliche. Dieser Effekt ist umso stärker, je breiter die Verteilung von Relaxationszeiten ist, charakterisiert durch den Streckungsparameter β_{KWW} der Magnetisierungskurve, siehe Gl. (4.13). Bei tiefen

Temperaturen zeigt $T_1(\omega)$ typischerweise eine starke Feldabhängigkeit⁴, dadurch relaxieren vermehrt Kernspins in der Schaltzeit wenn B_{evo} sinkt. Das gemessene $T_1(\omega)$ nähert sich daher einem Plateauwert an, da nur noch die Komponenten außerhalb der konstanten Schaltzeit zur Magnetisierungskurve beitragen. Der Magnetisierungs-kontrast wird dementsprechend klein. Die Schaltzeit wirkt dabei als Zeitfilter. Dieses apparativ bedingte Abflachen der T_1 -Dispersion ist schwer von der eigentlichen Form von $T_1(\omega)$ zu unterscheiden, das analog zu $J(\omega)$ ebenfalls ein Plateau bei tiefen Temperaturen zeigt.

Eine Verteilung von T_1 -Zeiten entsteht bspw. durch eine Verteilung von Korrelationszeiten, die sich auf der Zeitskala von T_1 nicht ausmittelt. Dies ist typisch für unterkühlte molekulare Glasbildner mit heterogener lokaler Dynamik, siehe Kap. 2. Einerseits kann die lokale Dynamik bei tiefen Temperaturen so langsam sein, dass Teile der Korrelationszeitenverteilung länger als das mittlere T_1 sind. Dann ist das System nicht mehr ergodisch und β_{KWW} der Aufbaukurven wird klein [131]. Andererseits können Sekundärprozesse, deren Korrelationszeitenverteilung durch fehlenden Austausch mit τ_{ex} nicht zu einem gemittelten T_1 führt, ebenfalls eine Verteilung von T_1 -Zeiten verursachen. Beide Effekte sind in Verbindung mit Schaltzeiteffekten insbesondere auch bei konstanter Temperatur feldabhängig, da $T_1(\omega)$ feldabhängig ist. Ein guter Indikator für obige Effekte ist die Feldabhängigkeit des angesprochenen Streckungsparameters der Magnetisierungskurven. Ein Beispiel für einen solchen Verlauf ist in Abb. 5.17 gezeigt. Hier ist die Abnahme von $\beta_{\text{KWW}}(\omega)$ durch das Überlappen

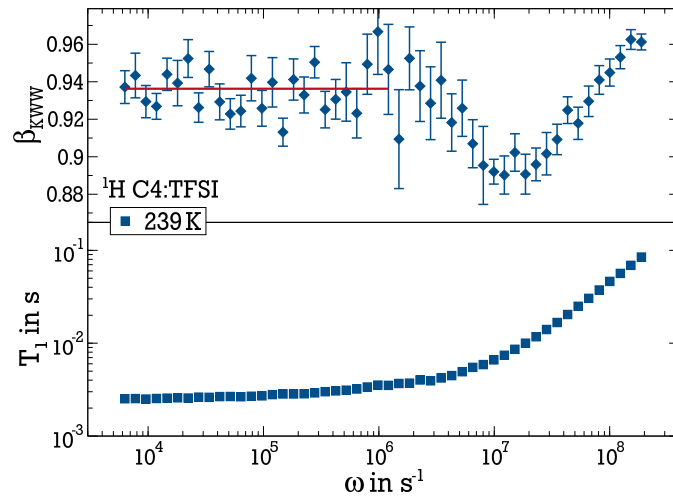


Abb. 5.17: ^1H Streckungsparameter $\beta_{\text{KWW}}(\omega)$ und $T_1(\omega)$ der KWW-Fits an die jeweiligen Magnetisierungskurven von C4:TFSI bei 239 K. Der Streckungsparameter nimmt mit kleiner werdendem Feld erst ab, und steigt dann wieder an, obwohl $T_1(\omega)$ weiter sinkt. Ab $\omega \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ sind beide konstant. Die rote Linie ist ein Mittelwert für das Plateau von $\beta_{\text{KWW}}(\omega)$.

der Korrelations- und Relaxationszeitenverteilung bedingt. Dadurch, dass $T_1(\omega)$ mit kleinerem Evolutionsfeld kürzer wird, befinden sich größere Anteile von dessen Verteilung zu Zeiten kürzer als τ_{ex} , werden also nicht mehr ausgemittelt. Diese Teile der Relaxationszei-

⁴ Diese ist gegeben, wenn $\omega_{\text{evo}} \tau \gtrsim 1$ gilt, also die lokale Dynamik langsam auf der experimentellen Zeitskala ist. Dies wird anhand von Abb. 4.4 deutlich, für tiefe Temperaturen (hohe Frequenzen) zeigt $J(\omega)$ eine starke Dispersion. Verringert man das Feld, steigt $J(\omega)$ an, T_1 wird also kürzer. Bei hohen Temperaturen und $\omega \tau \ll 1$ ist $J(\omega)$ konstant.

tenverteilung verursachen ein Absinken von $\beta_{\text{KWW}}(\omega)$ (in Abb. 5.17 zwischen $\omega = 10^8$ und 10^7 s^{-1}). Dadurch, dass bei kürzeren T_1 -Zeiten mehr Kernspins in der Schaltzeit relaxieren und somit nicht erfasst werden, kann $\beta_{\text{KWW}}(\omega)$ jedoch auch wieder ansteigen. Zu jeder Messreihe wurde daher $\beta(\omega)$ als Indikator für Schaltzeiteffekte verwendet. Für das Absinken von $\beta_{\text{KWW}} < 0,9$ und bei ausgeprägten Veränderungen wie in Abb. 5.17 wurden die Daten nicht verwendet. Zusätzlich wurden Daten, die große Magnetisierungssprünge aufweisen, verworfen.

Der instrumentell bedingte Plateauwert von $T_1(\omega)$ hat einen weiteren Effekt: Die Suszeptibilität zeigt bei einem apparenten Abknicken der Relaxationszeit einen Peak, der *nicht* durch Dynamik hervorgerufen wird. Da im oben beschriebenen Fall sowohl $T_1(\omega)$ als auch das gemessene Feld stetig kleiner werden, fällt ein falscher Peak nicht durch Unregelmäßigkeiten (Sprünge o. ä.) in der Suszeptibilitätsdarstellung auf. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 5.18 anhand ^1H -FC-Daten von C8:BF_4 verdeutlicht. Hier liegen apparente und aus ^2H -Parametern errechnete Korrelationszeiten fast eine Größenordnung auseinander (vgl. Kap. 8). Dieser ex-

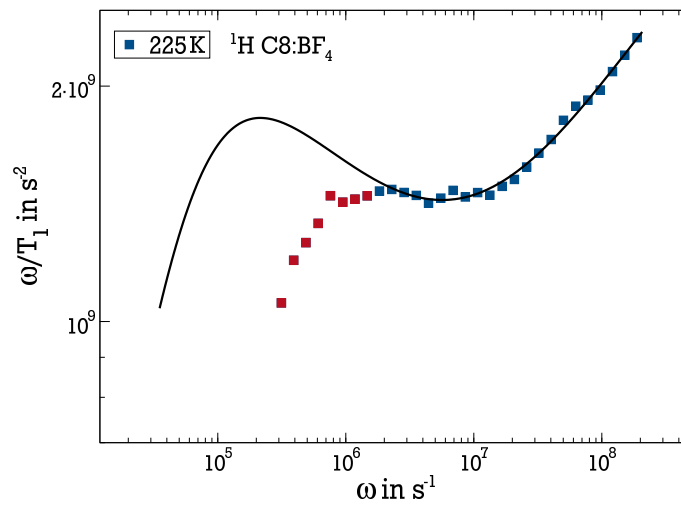


Abb. 5.18: ^1H FC Suszeptibilität für C8:BF_4 bei 225 K. Die endliche Schaltzeit verursacht ein Abknicken der Suszeptibilität, das fälschlich als Peak eines Bewegungsprozesses gedeutet werden kann. Die schwarze Linie gibt die Suszeptibilität bei der entsprechenden Temperatur an, die sich aus Analyse der ^2H -Ergebnisse in Kap. 8 ableiten lässt. Die Höhe ist angepasst. Die roten Punkte wurden nach den Kriterien im Text nicht in die Auswertung mit einbezogen.

perimentelle Fehler muss in Messungen bei tiefen Temperaturen unbedingt beachtet werden und äußert sich schon bei kleinen Streckungsparametern. Typische Schaltzeiten liegen im Bereich von Millisekunden, T_1 -Daten in diesem Zeitbereich sollten mit Sorgfalt ausgewertet werden. Generell sind eine Veränderung in $\beta_{\text{KWW}}(\omega)$ und ein starker Magnetisierungsverlust gute Indikatoren für eine fehlerhafte Messung. Empirisch aus vielen Messungen abgeleitet ergibt sich damit ein kleinstes zu messendes T_1 von etwa einer Millisekunde, bei dem obige Effekte vernachlässigbar sind. Alle kürzeren Relaxationszeiten wurden in den Auswertungen nicht berücksichtigt. Bei jeder Messreihe wurden Magnetisierungshöhen und Streckungsparameter jeder einzelnen Magnetisierungskurve ausgewertet und auf obige Unregelmäßigkeiten überprüft.

Das experimentelle Vorgehen und die quantitative Auswertung von NMR-Suszeptibilitäten soll im Folgenden anhand von mehreren Beispielen erläutert werden. Diese dienen zur Verdeutlichung oben vorgestellter Auswertemethoden und sollen verschiedene Probenotypen mit jeweils charakteristischen Eigenschaften abdecken, die in der FC-NMR auftreten. Dazu gehört Glycerin als einfacher Glasbildner ohne ausgeprägten Sekundärprozess, Polypropylen-glykol als grundlegendes Beispiel eines Polymers und das Silikonöl DC704 als Beispiel eines hochaktuellen Forschungsobjekts in der Glasdynamik. Die folgenden Messungen stellen auch eine Art Benchmarktest des verwendeten Spektrometers FC1 dar.

Glycerin ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Propan-1,2,3-triol) ist eine Standardprobe, die in vorherigen wissenschaftlichen Publikationen häufig als Modellsystem verwendet wurde. Es kann verschieden deuteriert werden, die teildeuterierten Glyzerine werden im Folgenden als Glycerin-h3 (OH-Gruppen sind protoniert) und Glycerin-h5 (OH-Gruppen sind deuteriert) bezeichnet. Glycerin ist ein guter Glasbildner, der nicht zur Kristallisation neigt, besitzt ein T_g von ca. 186 K [165] und gilt als Typ A Glasbildner, siehe Kap. 2. Sekundärprozesse, die das Bilden einer Masterkurve verhindern, sind nicht zu erwarten. Somit gibt es eine Reihe an Vergleichsdaten, insbesondere aus frequenzabhängigen dynamischen Methoden wie Lichtstreuung, dielektrische Spektroskopie und FC-NMR, die einen weiten Frequenzbereich abdecken und deren Suszeptibilitäten direkt verglichen werden können [165]. Die Messungen an Glycerin in dieser Arbeit können somit die prinzipielle Tauglichkeit des FC1-Spektrometers durch Reproduktion von Daten bestehender FC-Messungen und Ergebnissen anderer Methoden demonstrieren.

In Abb. 5.19 a) sind Suszeptibilitäten dargestellt, die aus den gemessenen ^1H - $T_1(\omega)$ gebildet wurden. Sie decken einen Temperaturbereich von 180 K und einen Frequenzbereich von etwa vier Größenordnungen ab. An dieser Stelle wird anhand der Messdaten der Nachteil

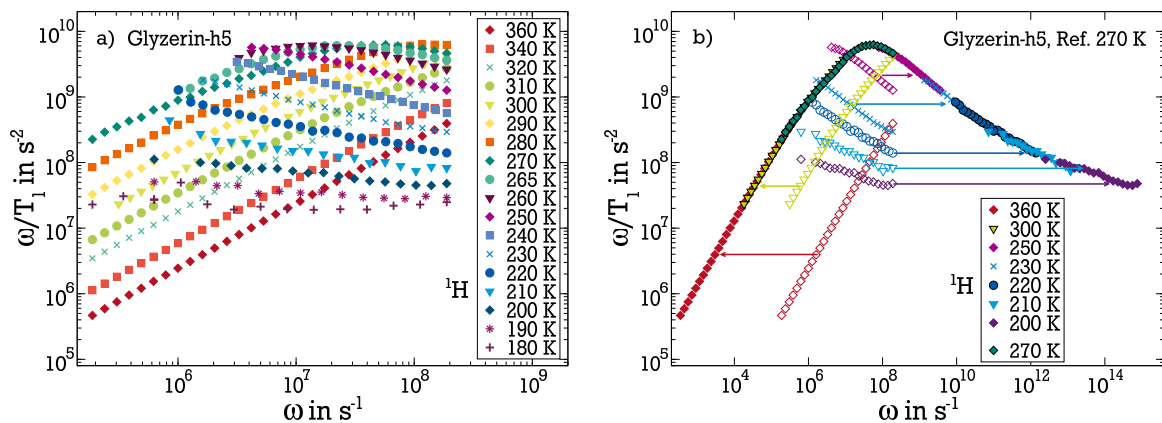


Abb. 5.19: a) Suszeptibilitätsdarstellung der gemessenen ^1H - T_1 -Zeiten von teildeuteriertem Glycerin-h5. Die Suszeptibilitäten sind in b) zu einer Masterkurve geschoben, die Temperaturen bis nahe T_g einschließt. Die Referenztemperatur ist 270 K. Der Übersicht halber ist nur eine Auswahl der Temperaturen gezeigt, die Masterkurve in Abb. 5.20 enthält alle gemessenen Daten bis 200 K.

von FC Messungen gegenüber anderen Methoden deutlich. Deren Bandbreite ist, gerade im

Vergleich zu dielektrischer Spektroskopie, aus experimentellen Gründen stark eingeschränkt. Um die Form eines dynamischen Prozesses in Suszeptibilitätsdarstellung zu analysieren, ist es deshalb hilfreich, unter Gültigkeit des FTS-Prinzips Masterkurven zu erstellen. Dazu zählt insbesondere die Kopplung der Translations- und Rotationsbewegung, beide Prozesse müssen bei hohen Temperaturen die gleiche Temperaturabhängigkeit besitzen. Bei FC-NMR an Spin-1/2 Kernen besitzt χ''_{NMR} bei genügend hohem γ -Faktor einen relevanten intermolekularen Anteil, wie zu Anfang dieses Kapitels erläutert. Daher ist auch ein entsprechender Translationsanteil in entsprechenden NMR-Suszeptibilitäten vorhanden. Für viele Glasbildner, insbesondere Glycerin, ist die Kopplung von Rotation und Translation bei Temperaturen $T \gg T_g$ gut erfüllt und in vielen FC-Experimenten wurde die Gültigkeit von FTS in dieser Beziehung bestätigt [119, 124].

Folglich lässt sich für Glycerin-h5 eine Masterkurve bilden, Abb. 5.19 b), die den Frequenzbereich auf etwa 12 Größenordnungen erweitert. Dazu werden die einzelnen Suszeptibilitäten derart auf eine Referenzsuszeptibilität geschoben (hier die bei 270 K), sodass ein möglichst großer Überlapp der Daten entsteht. Die Referenzsuszeptibilität wird so gewählt, dass deren Maximum im experimentellen Fenster liegt und durch Anpassung ausgewertet werden kann. Damit ergeben sich durch die Schiebefaktoren (durch Linien in Abb. 5.19 angedeutet) und dieser Referenzkorrelationszeit die Zeitkonstanten aller Suszeptibilitäten der Masterkurve. Neben Zeitkonstanten lassen sich Informationen zur molekularen Dynamik auch aus

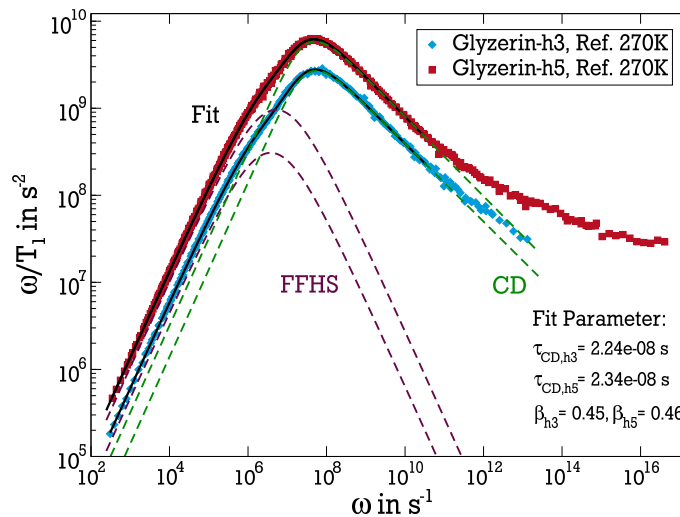


Abb. 5.20: Masterkurven von Glycerin-h5 (rot) und Glycerin-h3 (blau). Die Daten sind jeweils mit einer Summe aus zwei Suszeptibilitäten angepasst (schwarz), dem FFHS-Modell für den Translationsanteil (lila) und einer Cole-Davidson Suszeptibilität für den Rotationsanteil (grün). Der HF-Wing wurde für die Anpassung nicht berücksichtigt.

der Form der Suszeptibilitäten gewinnen. In Abb. 5.20 sind Masterkurven für Glycerin-h5 und Glycerin-h3 gezeigt, die beide für die gleiche Referenztemperatur von 270 K erstellt wurden. Daher sind die Masterkurven direkt vergleichbar. Die unterschiedliche Amplitude beider Kurven ist auf die geringere Spindichte der Glycerin-h3 Probe zurückzuführen, die einen größeren mittleren Protonenabstand und damit längere Relaxationszeiten hervorruft. Die Amplitude der Suszeptibilitäten skaliert direkt mit der inversen Relaxationszeit, siehe

Gl. 5.4.

Betrachtet man die Niederfrequenzflanke der Masterkurve, ist deutlich eine Abweichung der Steigung von dem Wert eins erkennbar, den eine einfache Debye- oder CD-Spektraldichte ergeben würde. Es bildet sich eine flachere Schulter aus, die erst für sehr kleine Frequenzen wieder in Steigung eins übergeht. Diese Form wird dem Translationsbeitrag der intermolekularen Relaxation der ^1H Kerne zugeschrieben, der im Vergleich zur Rotation bei kleinen Frequenzen, also langsamer Dynamik, auftritt. Gerade für Glycerin wurde dieser Befund ausführlich in der Literatur diskutiert [127, 162, 166], die Sensitivität für intermolekulare Wechselwirkungen bei kleinen Frequenzen stellt eine Besonderheit der FC-NMR dar. Die Stärke der Ausprägung und die Position der Schulter sind systemabhängig [124]. Folglich wurden beide Masterkurven mit je einer Suszeptibilität für Translation und einer für Rotation angepasst, letztere beschreibt die glasartige Dynamik der unterkühlten Flüssigkeit. Als Translationsmodell wird in dieser Arbeit das FFHS-Modell, siehe Gl. (4.52), verwendet, welches schon mit einigem Erfolg für verschiedene Systeme angewandt wurde [119]. Die Glasdynamik bei hohen Frequenzen wird mittels der empirischen CD-Suszeptibilität angepasst, die für unterkühlte Flüssigkeiten oft experimentelle Befunde gut beschreibt. Der Hochfrequenzflügel (HF-Wing), deutlich als Abknicken der Suszeptibilität bei hohen Frequenzen an Glycerin-h5 (rote Quadrate) zu erkennen, wird für den Fit nicht berücksichtigt. Wissenschaftliche Diskussionen über Ursprung, Bedeutung und spektrale Form des HF-Wings sind so kontrovers wie zahlreich und können an dieser Stelle nicht abgedeckt werden, für mehr Informationen sei auf einschlägige Literatur aus Kap. 2 verwiesen.

Sowohl Breitenparameter β_{CD} als auch die Zeitkonstante des CD-Anteils τ_{CD} sind für die freien Fits der Masterkurven von Glycerin-h5 und -h3 nahezu identisch, es ergibt sich $\beta_{\text{CD}, \text{h5}} = 0,46$ und $\beta_{\text{CD}, \text{h3}} = 0,45$, bzw. $\tau_{\text{CD}, \text{h5}} = (2,34 \pm 0,05)10^{-8} \text{ s}$ und $\tau_{\text{CD}, \text{h3}} = (2,24 \pm 0,05)10^{-8} \text{ s}$. Die Unsicherheiten sind statistische Fehler des Fits. Unterschiede in der Rotationsdynamik aufgrund unterschiedlicher Deuterierung sind im Rahmen dieser Unsicherheiten nicht vorhanden. Die Zeitkonstanten τ_{trans} des Translationsmodells unterscheiden sich geringfügig: Für Glycerin-h5 ist $\tau_{\text{trans}} = (5,58 \pm 0,15) \cdot 10^{-7} \text{ s}$, für Glycerin-h3 ist $\tau_{\text{trans}} = (7,71 \pm 0,21) \cdot 10^{-7} \text{ s}$. Aufgrund der hohen Datenqualität und der guten Übereinstimmung der CD-Fits ist dieser Unterschied als signifikant, wenn auch klein anzusehen. Für Glycerin-h3 ist daher die Translation verlangsamt und damit τ_{trans} (bzw. der entsprechende Selbstdiffusionskoeffizient) bezüglich Glycerin-h5 vergrößert. Als Grund dafür liegt das höhere Molakulargewicht nahe, welches die Translation verlangsamen kann. Es ist jedoch fraglich, warum die Molekülrotation davon nicht beeinflusst wird. Eine umfangreiche Analyse der Beziehung zwischen τ_{CD} und τ_{trans} in Glycerin liefert [142]. Im Vergleich zu anderen Messungen in der Literatur an Glycerin-h8 [165] ergibt sich ein einheitliches Bild, die Daten von FC1 in dieser Masterarbeit stimmen sowohl mit früheren Messungen aus Darmstadt, als auch mit FC-Messungen aus Bayreuth und Lichtstreudaten überein, siehe Abb. 5.21 a). Unterschiede zur BDS in der Form der Suszeptibilität sind auf die Messmethoden zurückzuführen: FC und LS korrelieren Orientierungen der Kerndipolmomente bzw. des Polarisierbarkeitstensors über das 2. Legendrepolynom, die BDS korreliert die Orientierung von Dipolmomenten über das Legendrepolynom 1. Ordnung. Dadurch ergibt sich bei kleinwinkligen Reorientierungen für Zeiten $t \ll \tau_{\alpha}$ im Hochfrequenzbereich der Masterkurven ein Unterschied von einem Faktor 3 zwischen der Amplitude der Korrelationsfunktionen, und damit den Suszeptibilitäten [165]. Der Unterschied bei niedrigen Frequenzen von FC-NMR zu BDS und LS ist auf den zusätzlichen Translationsanteil der FC-Messungen zurückzuführen. Alle Suszeptibi-

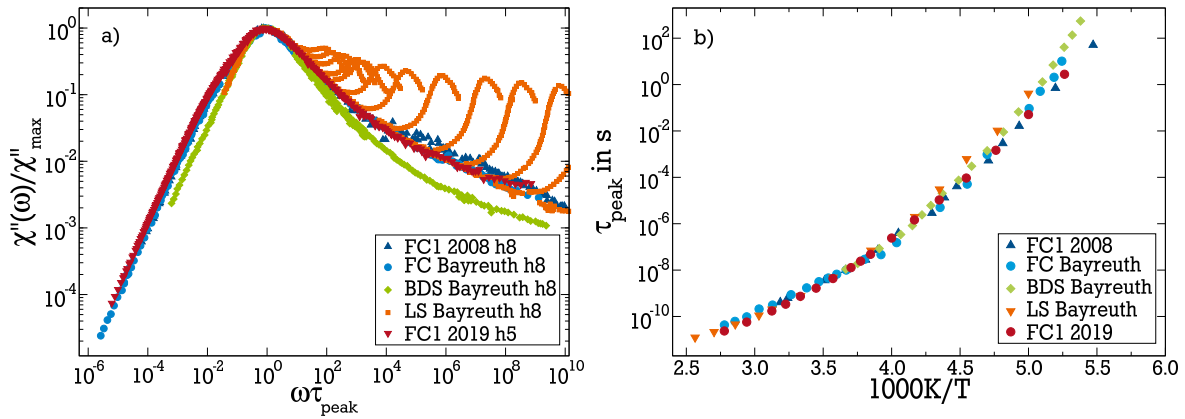


Abb. 5.21: a) Verschiedene FC Masterkurven (blau, rot) von Glyzerin im Vergleich mit BDS (grün) und LS (orange). b) FC Zeitkonstanten, ermittelt aus den Schiebefaktoren der Masterkurven zu einer Referenztemperatur, zusammen mit Zeitkonstanten aus BDS und LS. Bis auf die Daten dieser Arbeit (rot, FC1 2019) sind alle gezeigten Daten [165] entnommen.

litäten sind zur besseren Vergleichbarkeit mit einer reduzierten Frequenzachse $\omega\tau_{\text{peak}}$ und normiert auf das jeweilige Maximum dargestellt. Die Zeitkonstanten der drei Methoden, in Abb. 5.21 b) aufgetragen über die inverse Temperatur, stimmen weitestgehend überein, für tiefe Temperaturen ergeben sich leichte Abweichungen. Da die FC-Daten aus Masterkurven stammen, die LS- und BDS-Daten jedoch direkt aus der Peakfrequenz der Suszeptibilitäten abgelesen werden können, haben erstere Zeitkonstanten bei tiefen Temperaturen eine höhere Unsicherheit, da der Überlapp der gemessenen Suszeptibilitäten zum Schieben einer Masterkurve klein wird, siehe Abb. 5.19 b). Für Systeme ohne ausgeprägte Sekundärprozesse wie Glyzerin sind somit mittels FC-NMR Korrelationszeiten in einem Bereich von ca. 10^{-11} bis 10^1 s zugänglich.

Als zweites Beispiel für die Analyse von NMR-Suszeptibilitäten werden Messungen an einem Polymer vorgestellt. Wie im erstem Beispiel Glyzerin wurde mit Polypropylenglykol (PPG, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_n$) ein System gewählt, welches in der Literatur schon hinreichend untersucht wurde, speziell in anderen frequenzabhängigen Methoden wie dielektrischer Spektroskopie. Das verwendete PPG besitzt ein Molekulargewicht von $M_w = 4340$ g/mol und wurde von PSS Standard Service bezogen. Es dient zudem als Polymer zur Herstellung der Polymerelektrolyte, die einen der zwei Hauptteile dieser Dissertation darstellen.

Den zentralen Unterschied zur Betrachtung von Glyzerin stellt die Niederfrequenzseite der FC-Suszeptibilität dar, die bei Polymeren zusätzlich von Polymerdynamik beeinflusst wird. Dazu zählen Rousedynamik und Entanglementdynamik, vgl. Kap. 3, letztere jedoch nur bei Polymeren jenseits der Entanglementmasse, also mit genügend hoher Kettenlänge. Diese liegt für PPG bei ca. 3500 g/mol [167], die beobachtbaren Effekte auf das Relaxationsverhalten sind bis 5000 g/mol jedoch vernachlässigbar [82].

Rousedynamik dominiert bei Frequenzen kleiner als die des Suszeptibilitätsmaximums, die Relaxationszeiten der einzelnen Rousemoden τ_p (vgl. Kap. 3) sind länger als τ_α [97, 98]. Ähnlich dem Translationsbeitrag ruft Rousedynamik eine Abweichung zur Steigung von eins hervor und geht erst für sehr kleine Frequenzen wieder in diese über. Dieser Beitrag wird

durch eine separate Suszeptibilität $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ berücksichtigt, die zu $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ addiert wird. Dabei wird an dieser Stelle der Translationsbeitrag zur Vereinfachung vernachlässigt. Die zugehörige Rousespektraldichte ergibt sich nach [96, 168] zu:

$$J_{\text{Rouse}}(\omega) = \tau_s \cdot \sum_{p,q=1}^{N_R-1} \frac{p^2 + q^2}{(p^2 + q^2)^2 + (\omega \tau_s N_R^2)^2} \quad \text{für } N_R \gg 1. \quad (5.7)$$

Hier ist N_R die Anzahl der Rouseeinheiten des Polymers und τ_s die schnellste Rousezeit, vgl. Gl. (3.8) und Gl. (3.9). Betrachtet man den Nenner in Gl. (5.7) wird ersichtlich, dass $J_{\text{Rouse}}(\omega)$ für kleine ω konstant wird. Damit gilt für das Limit von $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega) = \omega \cdot J_{\text{Rouse}}(\omega)$ zu kleinen Frequenzen (hohe Temperaturen), wie eingangs erwähnt, eine Steigung von eins in doppeltlogarithmischer Auftragung. In Abb. 5.22 a) sind einige der gemessenen Suszep-

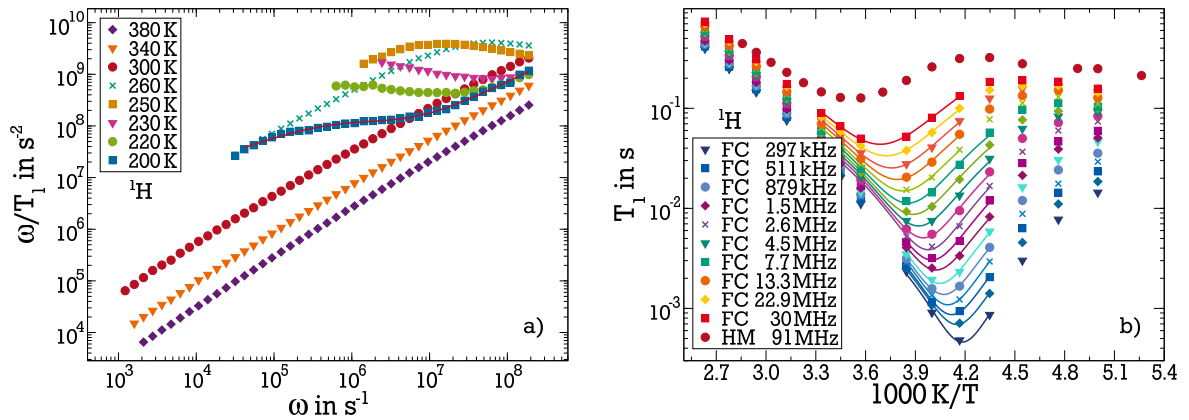


Abb. 5.22: ^1H FC-Daten von PPG. a) Ausgewählte Suszeptibilitäten im gemessenen Temperaturbereich. Bei tiefen Temperaturen sind deutlich Sekundärprozesse erkennbar. Bei 200 K ist der Sekundärprozess mit einer CD-Funktion und einem Potenzgesetz als Flanke bei hohen Frequenzen angepasst (rote Linie). b) Feldabhängige T_1 -Minima. Die Linien sind Parabelfits an das jeweilige Minimum zur Bestimmung der Minimumstemperatur. Zusätzlich sind SGR-Zeiten von Festfeldmessungen bei 91 MHz gezeigt (rote Punkte).

tibilitäten von PPG im gesamten Temperaturbereich dargestellt. Man erkennt ein deutlich anderes Relaxationsverhalten als bei Glycerin. Es sind mehrere dynamische Prozesse vorhanden, die auch in der Literatur beobachtet wurden [82, 167, 169]. Diese äußern sich in zusätzlichen Peaks, die unterhalb $T_g \approx 205 \text{ K}$ [170, 171] im experimentellen Zeitfenster sind, sowie in einer prominenten Flanke bei hohen Frequenzen der Tieftemperaturdaten. Deren Ursache kann bspw. die Methylgruppenbewegung innerhalb eines PPG-Monomers sein, die in Kap. 7 näher untersucht wird.

Die quantitative Auswertung der Suszeptibilitäten erfolgt in drei Ansätzen. Wie für Glycerin wurde aus den Hochtemperaturdaten bis zur Referenztemperatur von 250 K eine Masterkurve erstellt, deren Auswertung später im Detail folgt.

Zusätzlich kann ein Sekundärprozess für tiefe Temperaturen aufgelöst werden, sichtbar als Schulter der Suszeptibilität bei 200 K in Abb. 5.22. Der Peak der Segmentrelaxation ist bei diesen Temperaturen $T \lesssim T_g$ bereits weit aus dem experimentellen Fenster geschoben. Die

Suszeptibilitäten bei 210 K, 200 K und 180 K sind jeweils mit einer Summe aus CD-Funktion und einem Potenzgesetz parametrisiert, in Abb. 5.22 a) für 200 K durch eine rote Linie dargestellt. Das Potenzgesetz beschreibt dabei lediglich die überlagerte Hochfrequenzflanke. Auf diese Weise wurde anhand der CD-Parameter eine Zeitkonstante für den Sekundärprozess bei den angegebenen Temperaturen bestimmt. Die Wahl des CD-Modells dient hier lediglich zur Auslesung des von der konstanten Flanke überlagerten Maximums und hat keine weitere Bedeutung.

Eine weitere Auswertemethode zeigt Abb. 5.22 b). Hier wurden für jeweils eine feste Frequenz die SGR-Zeiten über die Temperatur aufgetragen. Dies ergibt analog zu Festfeld-NMR jeweils ein $T_1(T)$ für jede Frequenz. Die resultierenden T_1 -Minima, angepasst durch einen Parabel-Fit (Linien in der Abbildung), können über $\tau_{\text{peak}} \cdot \omega = 0,616$ in Korrelationszeiten umgerechnet werden. Diese Methode erweitert im Fall von PPG das zugängliche Zeitfenster an Korrelationszeiten um ca. eine Größenordnung. Die aus den beschriebenen Auswertemethoden erhaltenen Korrelationszeiten sind in Abb. 5.24 gezeigt. Vor der Auswertung der Korrelationszeiten soll auf die Form der gemessenen Suszeptibilitäten von PPG näher eingegangen werden.

Da PPG Sekundärprozesse aufweist, kann nicht wie bei Glyzerin eine Masterkurve im gesamten Bereich bis T_g gebildet werden, weil die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Prozesse nicht gleich ist. In Abb. 5.23 sind daher tiefe Temperaturen (< 230 K) nicht in der

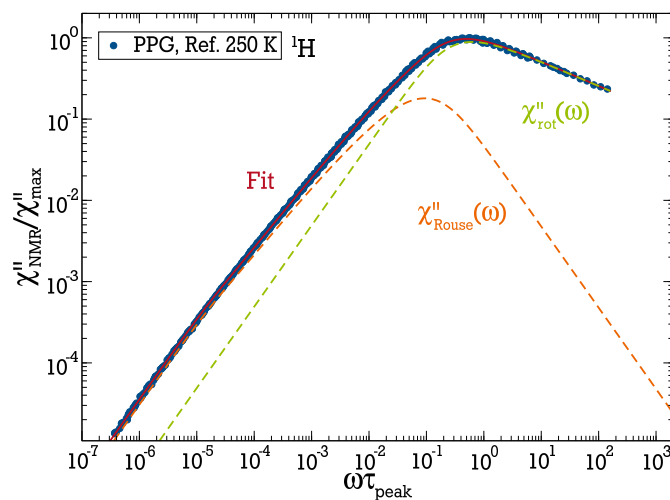


Abb. 5.23: ^1H FC Masterkurve (dargestellt ohne Sekundärprozesse) von reinem PPG für eine Referenztemperatur von 250 K. Die Daten sind über die reduzierte Frequenz $\omega \cdot \tau_{\text{peak}}$ aufgetragen. Eine Anpassung (rot) aus einer Summe von Suszeptibilitäten der Rousedynamik (orange) und Segmentrelaxation (grün) beschreibt die Daten über 9 Größenordnungen in reduzierten Frequenzeinheiten.

Masterkurve enthalten. Es zeigt sich, dass die Masterkurve sehr gut durch eine Kombination von $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ und $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ angepasst werden kann, wobei für letztere das CD-Modell gewählt wurde. Die korrespondierenden Peak-Korrelationszeiten sind mit Gl. (4.53) bestimmt

und dienen als Maß für die Reorientierungsdynamik der Polymersegmente⁵. Für Polymere wird oft eine, im Vergleich zur Segmentrelaxationszeit des Rousemodells, verkürzte Rotationskorrelationszeit gefunden. Dies liegt an der Parametrisierung des Rousemodells in festen Rouse-Einheiten, deren interne Relaxationsbeiträge nicht berücksichtigt werden [97, 98]. Die Masterkurve ist wie Abb. 5.21 a) im mit τ_{peak} reduzierten Frequenzbereich dargestellt. Im gesamten Bereich von ca. 9 Größenordnungen reicht eine Beschreibung mit den zwei verwendeten Suszeptibilitäten aus. Auf einen weiteren Beitrag, der den intermolekularen Anteil der diffusiven Translation berücksichtigt (vgl. Gl. (5.6)), wurde daher verzichtet, um eine Überparametrisierung des Fits zu vermeiden.

Die Rousedynamik dominiert bei kleinen Frequenzen, wie in Kap. 3 diskutiert, wohingegen bei hohen Frequenzen die Segmentrelaxation (Glasdynamik) des Polymers dominiert. Für $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ wurde nach [167] die Masse einer PPG-Rouseeinheit mit $M_{\text{Rouse}} \approx 150 \text{ g/mol}$ angenommen, was mit $N_{\text{R}} = M/M_{\text{Rouse}}$ eine Anzahl von ca. 30 Rouseeinheiten ergibt. Eine detaillierte Analyse der Rouse-Moden findet zusammen mit den Ergebnissen für die PE in Kap. 7 statt.

Für längere Ketten müsste in FC-Analysen außerdem Entanglementdynamik berücksichtigt werden, dies ist bei PPG ab einem Molekulargewicht von ca. 5000 g/mol der Fall [82]. Nähere Informationen zum Einfluss von Entanglement auf FC-Daten finden sich in [97, 119, 167]. Die Zeitkonstanten aus den Schiebefaktoren der Masterkurve, der direkten Fits der tiefen Temperaturen und Korrelationszeiten aus den T_1 -Minima sind in Abb. 5.24 a) zusammen mit Literaturwerten dargestellt. Der Vergleich mit Daten aus [20] und [82] zeigt gute

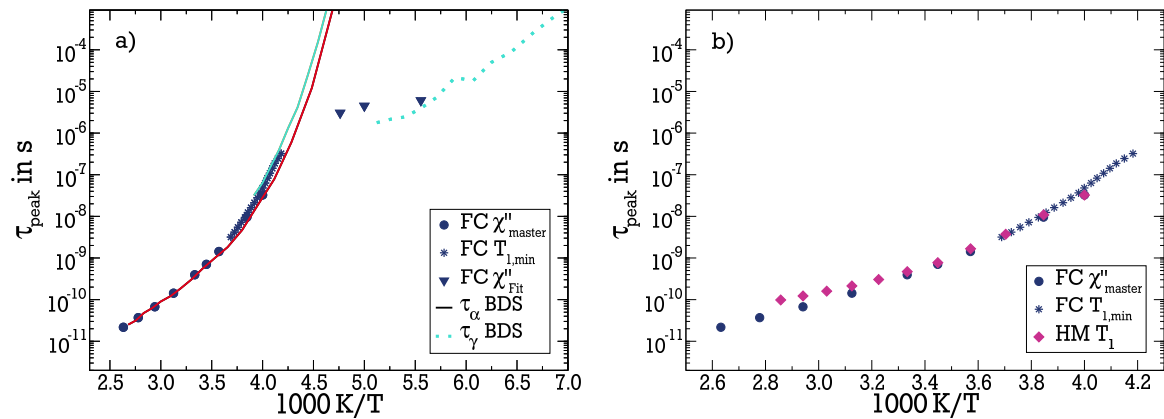


Abb. 5.24: Korrelationszeiten für reines PPG aus verschiedenen Auswertungen. a) ^1H FC-Daten aus Masterkurven (Kreise), feldabhängigen T_1 -Minima (Sterne) und einer direkten Anpassung der Suszeptibilitäten bei tiefen Temperaturen (Dreiecke). Linien sind Literaturdaten für die Segmentrelaxation aus [20] (rot) und [82] (türkis). Letztere Arbeit liefert auch Korrelationszeiten für einen Sekundärprozess τ_γ (türkis, gepunktet). b) ^1H FC Korrelationszeiten (blau) im Vergleich zu aus den CD-Fitparametern errechneten Zeitkonstanten einer Festfeldmessung (violett) in Hans-Martin bei ca. 91.2 MHz. Es ergeben sich Abweichungen bei hohen Temperaturen.

⁵ In der Literatur wird auch $\tau_{\text{rot}} = \tau_{\text{CD}} \cdot \beta_{\text{CD}}$ für Rotationskorrelationszeiten verwendet, dies stellt das arithmetische Mittel der CD-Verteilung dar. Um Unklarheiten zu vermeiden, bezeichnet in dieser Arbeit daher die Notation τ_{peak} das Maximum der Korrelationszeitenverteilung der Rotationsdynamik.

Übereinstimmung für die Zeitkonstanten der Segmentrelaxation. Das Molekulargewicht des Polymers beträgt in [82] 5300 g/mol und in [20] 4000 g/mol, es sind also im Vergleich zum verwendeten PPG nur leichte Abweichungen zu erwarten. Der Prozess bei tiefen Temperaturen kann mit einem Sekundärprozess aus [82] identifiziert werden (γ -Prozess) und wird in [172] mit Fluktuationen von Wasserstoffbrückenbindungen der terminalen OH-Gruppen erklärt.

Mittels FC ist im Falle von PPG, und prinzipiell für alle Systeme mit Sekundärprozessen, ein Bereich der Zeitkonstanten von ca. 10^{-11} bis 10^{-5} s zugänglich.

Als weiterer Test der Belastbarkeit der Fits kann aus den CD-Parametern in Abb. 5.23 mittels Gl. (4.38) die dipolare Kopplungsstärke berechnet werden. Damit lassen sich aus T_1 -Zeiten in einem anderen Feld, hier von *Hans-Martin* mit ca. 91,2 MHz, wieder Korrelationszeiten errechnen, die mit den FC-Daten in Abb. 5.24 b) verglichen werden. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen. Bei hohen Temperaturen ergeben sich Abweichungen, die sich auf die Rousedynamik des Polymers zurückführen lassen. Die FC-Daten berücksichtigen diese in Form der Schiebefaktoren, da die gesamte Niederfrequenzflanke der Masterkurve betrachtet wird. Die Festfelddaten hingegen sind nur mit der Spektraldichte der strukturellen Reorientierung angepasst, folglich spiegelt sich Rouse-Dynamik auch nicht in den entsprechenden Zeitkonstanten wider. Der Unterschied der beiden Datensätze von Korrelationszeiten bei hohen Temperaturen verdeutlicht den unterschiedlichen Einfluss der beiden Prozesse $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ und $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$.

Als drittes Beispiel soll das Silikonöl DC704 (1,1,5,5-Tetraphenyl 1,3,3,5-Tetramethyl Trisiloxan) vorgestellt werden. Es ist ein Glasbildner und Gegenstand aktueller Grundlagenforschung zur Glasdynamik. In mehreren Publikationen des *Glass and Time*-Zentrums des IMFUFA, Universität Roskilde, wird dieses System als möglichst simpler Glasbildner bezeichnet [173, 174]. Kriterien dafür sind eine von Experiment (BDS, Scherviskosität, Lichtstreuung) unabhängige spektrale Form und das Einhalten von Frequenz-Temperatur-Druck-Superposition der Relaxation in entsprechenden Phasendiagrammen [173, 174]. Vor kurzem konnte in der AG Blochowicz, ebenfalls TU Darmstadt, von F. Pabst DC704 in Lichtstreuexperimenten vermessen werden. Die Form der Spektraldichte und ermittelte Zeitkonstanten stimmen, wie vorausgesagt, mit Literaturangaben anderer Methoden überein [174]. Da DC704 ein relativ kleines Dipolmoment aufweist, sind aus Sensitivitätsgründen BDS-Messungen nur bei tiefen Temperaturen möglich. Bisher wurden keine FC- oder SFG-Messungen an diesem System durchgeführt, ein kurzer Vergleich aktueller Ergebnisse ist in Abb. 5.25 dargestellt. Abbildung 5.25 a) zeigt die gemessenen NMR-Suszeptibilitäten als Masterkurve. Da laut Literaturangaben speziell in diesem System FTS sehr gut erfüllt ist, können die NMR-Suszeptibilitäten im gesamten Temperaturbereich mit größtmöglichem Überlapp auf die Referenzsuszeptibilität bei 250 K geschoben werden. Die entstandene Masterkurve umfasst einen Frequenzbereich von ca. 15 Größenordnungen. Über eine CD-Anpassung des Maximums der Suszeptibilität, in der Abbildung als schwarze Linie gekennzeichnet, ergibt sich die Korrelationszeit bei 250 K zu $\tau_{\text{CD}} = (1,43 \pm 0,05)10^{-7}$ s und ein Breitenparameter von $\beta_{\text{CD}} = 0,24$. Die aus den Shiftfaktoren errechneten Korrelationszeiten der übrigen Temperaturen sind in Abb. 5.25 b) als τ_{peak} mit Literaturdaten (BDS, [174]) und Korrelationszeiten aus der DLS von F. Pabst (nicht veröffentlichte Daten) verglichen. Zusätzlich sind inverse und über $a \cdot D^{-1}$ skalierte SFG-Selbstdiffusionskoeffizienten (vgl. Gl. (4.75)) hinzugefügt.

Die Zeitkonstanten stimmen qualitativ gut überein, bei tiefen Temperaturen weisen die

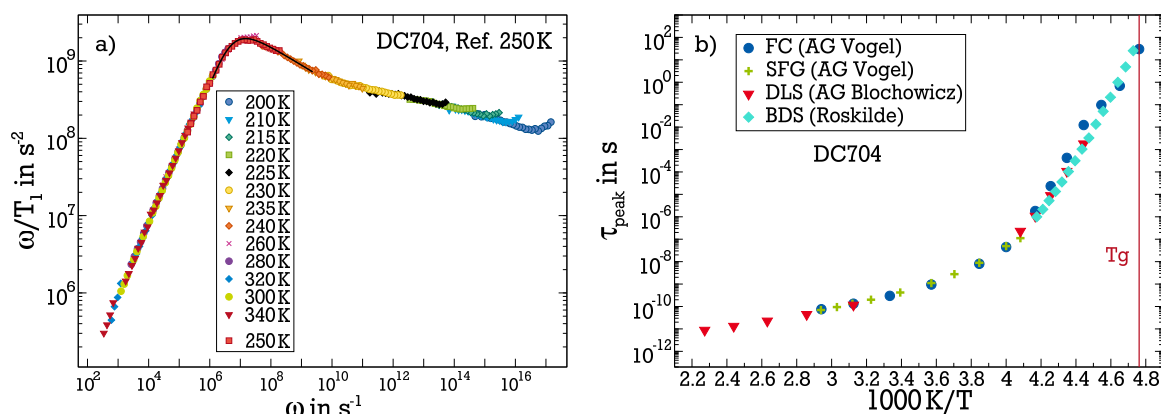


Abb. 5.25: a) ^1H FC Masterkurve von DC704, Referenztemperatur ist 250 K. Die schwarze Linie ist ein CD-Fit an die Maximumsregion. b) Aus den Shiftfaktoren erhaltene Korrelationszeiten (blau) im Vergleich zu Zeitkonstanten aus DLS (F. Pabst, nicht veröffentlichte Daten, rot) und BDS ([174], türkis). Inverse SFG-Selbstdiffusionskoeffizienten (grün) sind auf die FC-Daten skaliert.

FC-Daten eine deutlich erhöhte Streuung auf. Dies kann unter Anderem auf den kleinen Überlapp der Suszeptibilitäten in Abb. 5.25 a) und daraus resultierende Unsicherheiten der Schiebefaktoren zurückgeführt werden. Field-Cycling-NMR ist die einzige der angewandten Methoden, die einen Zugriff auf Korrelationszeiten im gesamten Temperaturbereich ermöglicht und diese über 12 Größenordnungen in der Zeit zugänglich macht. Bei der LS besteht eine Lücke im abdeckbaren Temperaturbereich zwischen TFPI und PCS, BDS-Messungen sind aufgrund des kleinen Dipolmoments auf niedrige Temperaturen beschränkt. Die Temperaturabhängigkeit von Diffusion und lokaler Reorientierung ist gleich, die entsprechenden Daten von SFG-STE-Experimenten und FC-Messungen sind deckungsgleich. Translation und Rotation sind daher im gemessenen Temperaturbereich gekoppelt. Die Übereinstimmung der Korrelationszeiten legt eine gute Eignung von DC704 als Modellsystem nahe, welches übereinstimmende Messresultate unabhängig der Messmethode liefert.

Zur weiteren Analyse wird die Form der FC-Masterkurve mit der anderer Methoden verglichen. Laut [174] ist die Übereinstimmung der Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilitäten verschiedener Messmethoden ein wesentliches Kriterium einer möglichst ‚einfachen‘ Flüssigkeit. Wie in Abb. 5.26 ersichtlich ist, entspricht die Form der FC-Masterkurve jedoch nicht den Literaturdaten. In der entsprechenden Abbildung sind sowohl die FC-Masterkurve als auch eine Masterkurve aus Scherviskositätsdaten auf einer reduzierten Frequenzachse dargestellt. Andere Methoden liefern identische spektrale Formen wie Scherviskositätsmessungen [174]. Der leichte Unterschied im Niederfrequenzbereich kann analog zu Glycerin auf intermolekulare Wechselwirkung der Kernspins, also Translationsbewegung der betrachteten Moleküle, zurückgeführt werden. Der Hochfrequenzanteil ist allerdings grob unterschiedlich, die FC-Daten weisen einen HF-Wing auf. Ein Erklärungsansatz für den Unterschied sind interne Mobilitäten der einzelnen Molekülgruppen im recht komplex aufgebauten DC704, es enthält sowohl Methylgruppen als auch Phenylringe. Diese tragen nur im NMR-Signal gesondert bei und können Sekundärprozesse bei tiefen Temperaturen (hohen Frequenzen) verursachen [175]. Ein Anstieg der Suszeptibilität wäre die Folge, wie in Abb. 5.16 be-

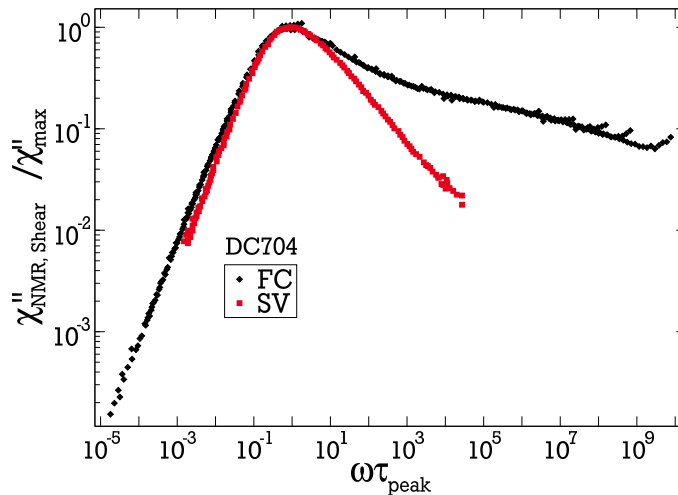


Abb. 5.26: Masterkurven für DC704 aus ^1H FC Messungen (schwarz) und Scherviskosität (SV, rot) [174], jeweils auf einer mit τ_{peak} reduzierten Frequenzachse aufgetragen.

reits skizziert. Ein vergleichbares Phänomen, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, wurde bereits in ^1H -FC-Messungen an m-Trikresylphosphat im Vergleich mit LS- und BDS-Daten gefunden [176]. In der entsprechenden Veröffentlichung sind ebenfalls Sekundärprozesse der enthaltenen Phenylringe als Ursache vorgeschlagen, das Argument wurde jedoch nicht näher ausgeführt. Fraglich wäre im Fall von DC704 dann allerdings, warum die entsprechend von Sekundärprozessen dominierten Schiebefaktoren Korrelationszeiten liefern, die mit denen aus anderen Methoden übereinstimmen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Messergebnisse der Standardproben Glycerin und PPG an FC1 in allen Belangen mit Literaturdaten übereinstimmen. Es wurden Methoden erläutert und exemplarisch angewendet, um die erhaltenen $T_1(\omega)$ im Rahmen der experimentellen Einschränkungen zu interpretieren, dynamische Informationen zu erhalten und sie mit Literaturdaten, speziell anderer Methoden wie LS und BDS, zu vergleichen. Es können sowohl qualitativ als auch quantitativ die Form und erhaltene Zeitkonstanten der Masterkurven analysiert werden. Methodenabhängige Unterschiede in der Form der Spektaldichte offenbaren sich bspw. in Messungen an DC704. Die erhaltenen Zeitkonstanten sind jedoch probenunabhängig konsistent mit Literaturwerten.

Darauf aufbauend sollen im Hauptteil der Arbeit komplexere Systeme wie PE und IL untersucht werden. Speziell die Untersuchungen an reinem PPG dienen als Vergleichsgrundlage für spätere Messungen an daraus hergestellten Elektrolytmaterialien.

6 Probenpräparation

In diesem Abschnitt wird die Zusammensetzung und Präparation der verwendeten PE und IL erläutert. Alle Proben, PE, IL sowie Glycerin und reines PPG, wurden in 5 mm NMR-Röhrchen aus Borosilikat der Firma Wilmad abgeschmolzen. Nach der Herstellung und vor dem Abschmelzvorgang lagerten die Proben in schon verjüngten NMR-Röhrchen jeweils für mehrere Tage in einem Vakuumofen. Daraufhin wurden sie ohne zeitliche Verzögerung unter Vakuum (< 10 mbar) mittels Elektrolysebrenner versiegelt, um Kontaminierung mit Wasser u. ä. zu vermeiden. Die Kühlung der Probe beim Abschmelzen wurde durch ein Bad aus flüssigem Stickstoff sichergestellt. Alle Proben wurden zur Kontrolle nach dem Abschmelzen gewogen und dieses Gewicht in regelmäßigen Abständen überprüft, um etwaige Undichtigkeiten festzustellen.

6.1 Polymerelektrolyte

Alle verwendeten PE wurden auf Basis des bereits erwähnten PPGs erstellt. Es besitzt ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 4340$ g/mol, eine Polydispersität von $P = 1,03$ und ist mit OH-Endgruppen terminiert. Das Polymer wurde von PSS (Polymer Standard Service GmbH) bezogen, es erfüllt die Qualitätsanforderungen eines analytischen Standards. Polypropylenglykol ist ein farb- und geruchsloses, völlig amorphes Polymer. Die Glasübergangstemperatur T_g liegt bei ca. 205 K für das verwendete PPG [170, 171]. Sie ist für Molekulargewichte dieser Größenordnung im Wesentlichen molekulargewichtsunabhängig [82]. Bei einem Monomergewicht einer Propylenglykoleinheit von $M_{PG} = 58,08$ u ergibt sich eine mittlere Kettenlänge von 75 Monomereinheiten. Entsprechend klein ist der Anteil der Sauerstoffe in Endgruppen zu denen in Monomeren [177]. In PPG lassen sich verschiedene Lithiumsalze dissoziieren [45]. In dieser Arbeit wurden LiClO_4 (Lithiumperchlorat) und das eigens für Batterieanwendungen entwickelte LiTFSI (Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, $\text{LiN}(\text{F}_3\text{SO}_2)_2$) verwendet [45], um entsprechend zwei Typen von PE herzustellen. Die zwei Anionen und PPG sind in Abb. 6.1 schematisch dargestellt. Die verwendeten Anionen wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe und damit verschiedener Oberflächenladung ausgewählt, um einen Kontrast in der Bindungsstärke zum Lithiumion zu erzeugen. Beide PE-Typen sind, wie in Kap. 1.1 diskutiert, bereits in einigen wissenschaftlichen Studien untersucht worden. Somit kann auf eine fundierte wissenschaftliche Grundlage aufgebaut werden.

Für jedes der PE wurde eine Serie von Proben mit verschiedenen Salzkonzentrationen angefertigt. Die Konzentrationsangabe richtet sich dabei nach dem Verhältnis von Polymermonomeren zu Lithiumionen in der Probe. Dies ist im Dissoziationsmechanismus des PPG für die Salze begründet. Die Ethersauerstoffe der Polymerrückgrade binden die Lithiumionen in einer Kronenether-Konformation, siehe Kap. 1.1. Eine Polymer-Salz-Mischung ist dann gesättigt, wenn eine geeignete Zahl an Sauerstoffen an ein Lithiumion gebunden ist. Dies ist bei 6 Monomeren pro Lithium der Fall [39]. Entsprechend ist dies die höchste verwendete

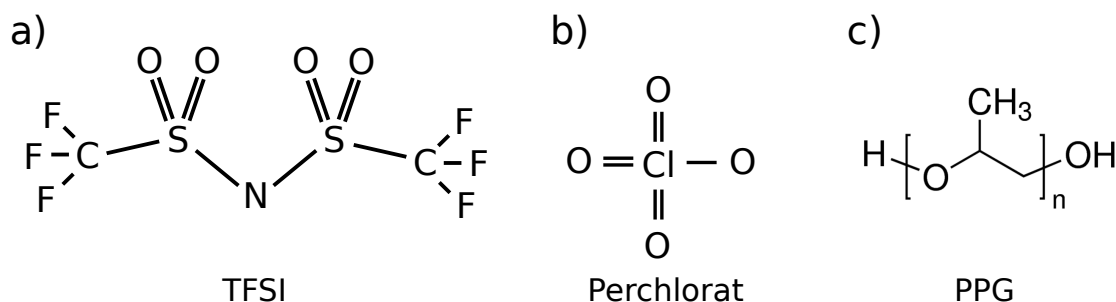


Abb. 6.1: Skizze der Anionen a) TFSI und b) Perchlorat sowie c) von PPG mit terminalen OH-Gruppen.

Salzkonzentration und wird als PPG-LiClO₄(TFSI) 6:1 bezeichnet. Zwei weitere untersuchte Konzentrationen, 15:1 und 30:1, enthalten entsprechend weniger Salz. Beide sind Beispiele für Proben mit Mikrophasenseparation, also mikroskopische Entmischung in salzreiche und salzarme Bereiche [19–23, 171]. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über alle untersuchten Systeme und die in dieser Arbeit daran angewandten NMR-Methoden.

Salz	Konzentration	angew. Methoden
LiClO ₄	30:1	¹ H: SFG, SLR, FC
	15:1	⁷ Li: SFG, SLR, STE
	6:1	
LiTFSI	30:1	¹ H: SFG, SLR, FC
	15:1	⁷ Li: SFG, SLR, STE, FC
	6:1	¹⁹ F: SFG
-	reines PPG	¹ H: SFG, SLR, FC

Tab. 6.1: Verwendete PE in verschiedenen Konzentrationen. Alle angewendeten NMR-Methoden sind nach Isotop aufgeschlüsselt.

Die Mischung des Polymers mit Salz folgte stets der Routine von [35]. Das Polymer wurde in einem Rollrandglas in Acetonitril gelöst und das Salz, entsprechend der gewünschten Konzentration, in abgewogener Menge hinzugefügt. Sowohl das Lösungsmittel als auch die Lithiumsalze stammen von Sigma-Aldrich. Beide Salze trockneten vor Verwendung ein Minimum von 24 Stunden in einer Turbomolekularpumpe bei einem Druck von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und wurden daraufhin ohne Zeitverzögerung dem Polymer hinzugefügt. Das Acetonitril wurde wie erhalten verwendet.

Anschließend wurde das Gemisch auf einer Heizplatte mit einem Magnetrührer bei 80° C gerührt, bis eine klare Flüssigkeit entstand. Diese trocknete daraufhin in einem Vakuumofen bei 100° C und einem Druck kleiner 10 mbar für mindestens sechs Tage, um das Lösungsmittel zu entfernen. Das fertige PE lag jeweils in klarer und optisch homogener Mischung vor. Nach dem Umfüllen in verjüngte NMR-Röhrchen und erneuter Trocknung wurde die Mischung mithilfe der *freeze-pump-thaw*-Methode entgast [109], um etwaige Lösungsmittelrückstände

zu entfernen.

Da gerade bei hoher Salzkonzentration die Viskosität der Mischung gegenüber dem reinen Polymer stark erhöht ist, war ein mehrmaliger Durchlauf aus Befüllen, Erhitzen, Zentrifugieren und erneutem Befüllen notwendig, um das gesamte PE durch die Verjüngung des NMR-Röhrchens zu befördern.

Das Abschmelzen erfolgte unter Vakuum. Dabei wurden die Proben jeweils mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um thermische Belastungen auszuschließen.

Die zur Kontrolle in *Hans-Martin* gemessenen ^1H -Spektren zeigten keine Anzeichen für Rückstände von Wasser oder Lösungsmittel in Form von zusätzlichen Peaks, die nicht dem Polymer zugeordnet werden können. Dabei ermöglichte die Auflösung des Spektrometers eine Trennung zweier Peaks im Spektrum für eine relativen chemischen Verschiebung von ca. 0,2 ppm. Bildmaterial und detailliertere Informationen zur Herstellung der Proben finden sich in [155] und [178].

6.2 Ionische Flüssigkeiten

Alle verwendeten IL wurden von der Firma IoLiTec Inc. bezogen und trockneten vor dem Abschmelzen jeweils mindestens 48 Stunden im Vakuumofen bei 70° C. Das Kation stammt für alle untersuchten IL aus der Imidazol-Familie und hat die Form 1-Alkyl-3-Methyl-Imidazol ($C_nH_{2n+1}CH_3N_2C_3H_3$). Die Länge der Alkylkette ist dabei variabel, sie wird im Folgenden mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome C_n angegeben. Als Anion wurden TFSI, siehe Abschnitt 6.1, und Tetrafluorborat (BF_4) verwendet. Die verwendete Nomenklatur der Proben ist daher C_n :TFSI und C_n : BF_4 . Das Kation sowie beide Anionen sind schematisch in Abb. 6.2 skizziert. Die chemische Zusammensetzung der untersuchten IL hat den Vorteil, dass mit 1H -NMR nur

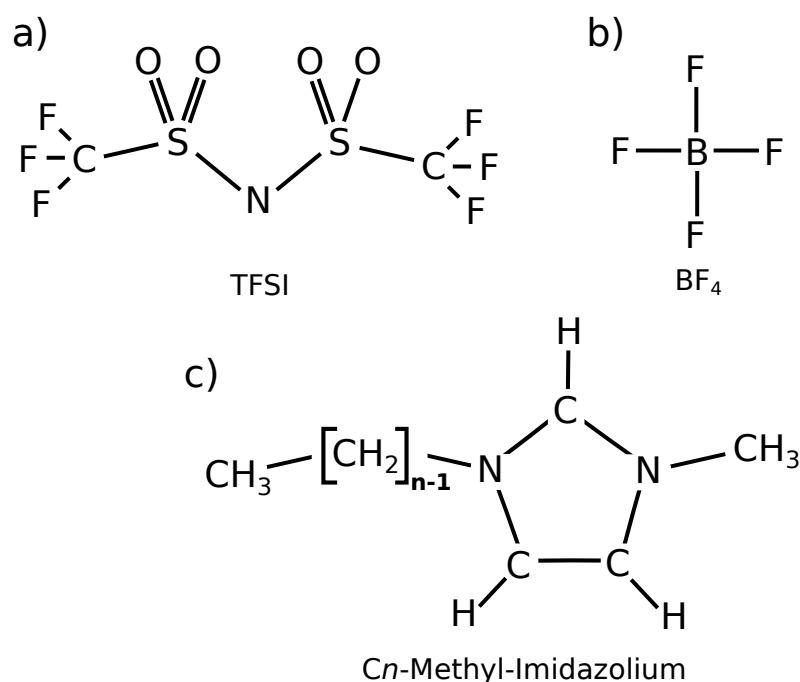


Abb. 6.2: Skizze der Anionen a) TFSI und b) BF_4 sowie c) des Imidazolium-Kations.

das Kation, und mit ^{19}F -NMR nur das Anion betrachtet wird. Die Dynamiken beider Spezies sind damit getrennt zugänglich. Die verschiedenen 1H -Spezies der Kationen sind nach dem Schema in Abb. 6.3 benannt. Die Abbildung zeigt außerdem ein typisches 1H -Spektrum einer C_n :TFSI Probe, gemessen in *Hans-Martin*. In diesem Spektrometer fanden alle temperaturabhängigen SGR-Messungen im Festfeld statt, die auch eine spektral aufgelöste Auswertung ermöglichen. Das TFSI-Anion bildet mit den untersuchten Kationen eine hydrophobe Flüssigkeit [179], das BF_4 -Anion eine hydrophile [180]. Imidazol-basierte IL sind gute Glasbildner [181] und lassen sich demnach leicht unterkühlen. Diese Eigenschaft öffnet ein weites Zeitfenster für die Untersuchung mit dynamischen Methoden. Die Neigung zur Kristallisation ist dabei abhängig von der Länge der Alkylkette [179, 182]. Außerdem wird für viele IL Mikrophasenseparation in polare und unpolare Bereiche beobachtet [64, 65, 183–186], die ebenfalls im Auftreten von der Alkylkettenlänge abhängt. Um diese Eigenschaften systematisch zu variieren, wurden daher IL mit Alkylkettenlängen von C1 bis C12 untersucht. Im Falle der TFSI-Systeme fanden Messungen an allen Proben statt, das BF_4 -Anion wurde nur mit C4

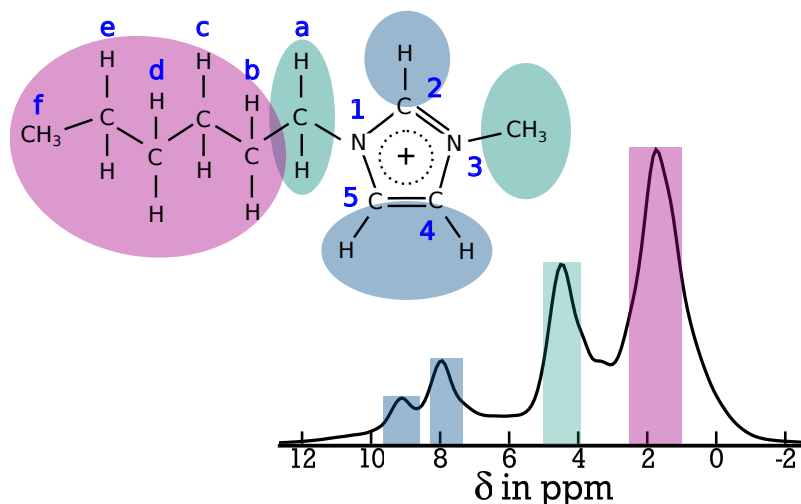


Abb. 6.3: Aufbau des Kations und ^1H -Spektrum von C6:TFSI. Die jeweiligen ^1H -Atome sind nach ihrer Position am Imidazoliumring benannt (blau), an der Alkylkette werden sie zusätzlich alphabetisch geordnet (C(1a-1f)). Die in *Hans-Martin* auflösbaren Protonenspezies sind farblich hinterlegt. Das entsprechende Spektrum wurde bei 300 K aufgenommen, die Peakbreite ist durch die Spektrometerauflösung gegeben. Die ppm-Skala wurde mit DMSO als sekundärem Standard erstellt.

und C8 als Kation untersucht. Die hergestellten Probenvarianten finden sich am Ende dieses Kapitels in Tab. 6.3. Alle IL wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nach dem Abschmelzen auf ihre Reinheit kontrolliert, speziell auf etwaige Verunreinigungen mit Wasser.

6.2.1 Selektive Deuterierung

Im Rahmen der Masterarbeit von E. Steinrücken [160] konnten einige IL (aufgeführt in Tab. 6.2) teildeutert werden. Der Deuterierungsvorgang richtete sich dabei nach einer Veröffentlichung von Giernoth et al. [187]. Die Autoren demonstrieren u. a. zeitlich aufgelöst den Austausch des C(2) Wasserstoffs mit einem Deuteron nach Mischung verschiedener IL mit deuteriertem Wasser und Methanol. Der Austausch ist möglich, da das entsprechende Wasserstoffatom aufgrund der Nachbarschaft zu einem Stickstoffatom leicht sauer ist [188]. Der Deuterierungsvorgang ist simpel: Durch Mischung mit 300 Molprozent teildeutertem Methanol (CH_3OD , bezogen von Sigma-Aldrich) und anschließender Erwärmung in einem abgeschlossenen Gefäß auf einem Heizrührer bei 50°C tauscht das C(2) Wasserstoffatom mit einem Deuteron aus. Austausch über D_2O war entgegen den Ergebnissen aus [187] nicht möglich. Das IL-Methanol-Gemisch wurde daraufhin im Vakuumofen schonend getrocknet. Dazu wurde die Temperatur schrittweise von Raumtemperatur auf 50°C erhöht, da ansonsten ein Sieden der Mischung einsetzt und die Probe überkocht. Nach etwa drei Tagen waren keine Methanolrückstände mehr in ^1H -Spektren nachweisbar, siehe Abb. 6.4 b).

Die Charakterisierung der deuterierten Proben fand in einem hochauflösenden Spektrometer anhand von ^1H -Spektren statt. Das Spektrometer besitzt eine ^1H -Resonanzfrequenz von

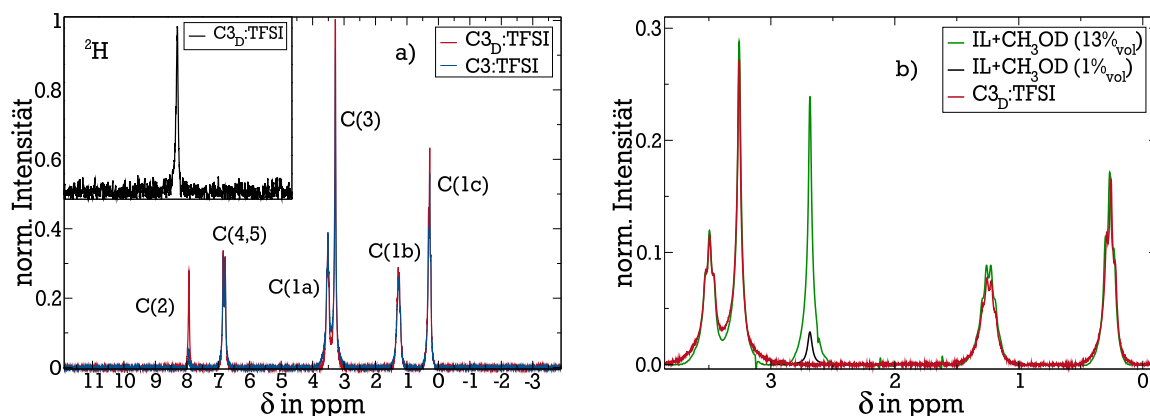


Abb. 6.4: a) ^1H -Spektren von C3:TFSI (blau) und dem teildeutierten $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ (rot). Die Abnahme des C(2) -Signals ist deutlich erkennbar, diese ^1H -Spezies tauscht aus. Der Inset zeigt das entsprechende ^2H -Spektrum, das nur eine einzelne Linie aufweist. b) ^1H -Spektrum von reinem $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ (rot) und gemischt mit 13 Volumenprozent CH_3OD (grün) zur Festlegung von dessen ^1H -Signalposition. In Schwarz ist die berechnete Signalthöhe für 1 Volumenprozent CH_3OD gezeigt. Die reine deuterierte IL zeigt nach Trocknung keine sichtbaren Rückstände von Methanol.

200,0 MHz und ermöglicht eine Auflösung von ca. 4-9 Hz Linienbreite (FWHM). In diesem Setup wurden alle betreffenden IL vor und nach der Deuterierung charakterisiert und anschließend in NMR-Röhrchen abgeschmolzen. Daher entspricht die Charakterisierung auch exakt der verwendeten Probe. Da am hochauflösenden Spektrometer nicht die Möglichkeit einer Temperierung bestand, fanden temperaturabhängige Messungen an *Hans-Martin* statt. Der beschriebene Ablauf des Austauschs ermöglicht einen Deuterierungsgrad zwischen 54 % und 95 %, je nach Kettenlänge und Anion der IL. Die Ergebnisse der Präparation sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Die Deuterierungsgrade wurden durch den Vergleich der C(2) Peakintensitäten der ^1H -Spektren voll protonierter und teildeutierter IL errechnet. Beide ^1H -Spektren von C3:TFSI , vor und nach Deuterierung, sind in Abb. 6.4 a) gezeigt. Alle weiteren hochaufgelösten Spektren finden sich im Anhang. Alle deuterierten Proben werden mit Cn_D gekennzeichnet. Im Laufe dieser Arbeit konnten aufgrund der zeitaufwändigen Messun-

Probe	$\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$	$\text{C4}_\text{D}:\text{TFSI}$	$\text{C6}_\text{D}:\text{TFSI}$	$\text{C8}_\text{D}:\text{TFSI}$	$\text{C4}_\text{D}:\text{BF}_4$	$\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$
Deuterierung C(2)	83%	54%	95%	89%	93%	91%

Tab. 6.2: Deuterierungsgrade der einzelnen IL. Die Berechnung erfolgte anhand des Flächenverhältnisses der C(2) ^1H -Resonanzlinie von Cn_D und Cn , zur Normierung wurde der Peak von C(3) gewählt.

gen lediglich $\text{C3}_\text{D}/\text{C8}_\text{D}:\text{TFSI}$ sowie $\text{C4}_\text{D}/\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ eingehend untersucht werden.

Ein Aspekt des Deuterierungsversuchs mit D_2O soll im Rahmen der Probenpräparation hervorgehoben werden. Alle Mischungen von $\text{Cn}:\text{BF}_4$ mit D_2O zeigten keine Anzeichen für einen Austausch des C(2) Wasserstoffatoms, unabhängig von der Temperatur und Dauer des Mischvorgangs. Auch nach einem Zeitraum von Tagen entsprach das ^1H -Spektrum dem von reinem

$Cn:BF_4$. Das ist deshalb bemerkenswert, da IL-Wasser-Mischungen, insbesondere von IL mit BF_4 -Anion, große Aufmerksamkeit in der Literatur erfahren [46, 189]. Diese Mischsysteme zeigen ausgeprägte strukturelle Heterogenitäten, beispielsweise Mizellenbildung [62, 63] der Kationen und damit verbunden eine heterogene lokale Dynamik. Wasser kann zudem kollektive Netzwerke in der Mischung mit IL ausbilden [190, 191]. Die Formation von Wassertaschen in der Mischung mit IL bei kleinen Wasserkonzentrationen erlaubt weiterhin die Untersuchung von weichen geometrischen Einschränkungen (Confinementeffekte) von Wasser in einer flüssigen Matrix [192].

Kombiniert man die beschriebenen teildeutierten $Cn_D:BF_4$ mit H_2O und das protonierte $Cn:BF_4$ mit D_2O , lassen sich nach den gewonnenen Erkenntnissen stabile Systeme ohne Austausch herstellen, in denen jeweils Wasser-, Kation- und Anionendynamik getrennt voneinander betrachtet werden können. Dabei ist sowohl die Kationendynamik als auch die Wasserdynamik mittels 2H -NMR zugänglich. Die große Bandbreite der damit möglichen Experimenten an diesen Systemen erlaubt detaillierte Einblicke in die molekulare Reorientierung, die gute Eignung von IL für solche 2H -Dynamikstudien wird in dieser Arbeit an den reinen Systemen demonstriert. Da eine Studie an erwähnten Mischungen den Rahmen dieser Arbeit deutlich überschritten hätten, sind viele mögliche Ansatzpunkte für Forschung in dieser Richtung offen und die Untersuchung mit 2H -NMR vielversprechend.

In nachfolgender Tabelle sind alle IL-Proben zusammengefasst. Die jeweils angewandten Methoden sind den Proben zugeordnet und beinhalten jeweils 1H - sowie ^{19}F -Messungen, in Klammern sind die durchgeführten 2H -Experimente angegeben.

Anion	Kation	angew. Methoden
TFSI	C1, C10	SFG, SGR
	$C3_{(D)}$, C4, C6, $C8_{(D)}$, C12	SFG, SGR, FC, (SGR, FC, STE)
BF_4	$C3_{(D)}$, $C8_{(D)}$	SGR, FC, (SGR, STE)

Tab. 6.3: Alle untersuchten IL mit jeweils darauf angewandten NMR-Experimente.



7 Messungen und Resultate – Polymerelektrolyte

Die folgenden Resultate fassen alle durchgeführten Messungen an Polymerlektrolyten zusammen. Sie beginnen mit der Charakterisierung der langreichweitigen Dynamik von Polymer und Lithiumionen anhand ihrer Selbstdiffusion. Der Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit wird mittels Nernst-Einstein-Gleichung diskutiert. Anhand von SGR-Messungen im Festfeld, NMR-Spektren und Field-Cycling-Messungen wird danach die lokale Dynamik der Polymersegmente und der Lithiumionen vor dem Hintergrund einer möglichen Mikrophasenseparation (vgl. Kap. 1.1) diskutiert. Abschließend wird die Dynamik auf verschiedenen Längenskalen verglichen. Eine Zusammenfassung der hier präsentierten Ergebnisse ist in [193] veröffentlicht.

Die im Rahmen der Masterarbeit von S. Becker [155] und der Bachelorarbeit von L. Hecht [178] gemessenen Daten sind in den Ergebnisteil einbezogen. Sie wurden an notwendigen Stellen ergänzt und neu ausgewertet.

7.1 Stand der Forschung

In wissenschaftlichen Arbeiten zu PE stehen anwendungsbedingt deren ionische Leitfähigkeit und die damit verknüpfte molekulare Dynamik im Vordergrund. Der Transportmechanismus der Lithiumionen beruht auf einer Kopplung zwischen Ionen- und Polymerdynamik, es zeigt sich eine erhöhte Leitfähigkeit für mittlere Salzkonzentrationen [19]. Dies wurde in Molekulardynamiksimulationen näher beleuchtet [39, 41–43], eine umfassende Beschreibung der Ionendynamik ist bis heute jedoch nicht verfügbar [10, 194]. Die strukturelle Relaxation von PE wurde mithilfe von dielektrischer Spektroskopie [20, 27–29], Leitfähigkeitsmessungen [19, 23, 24], kalorimetrischen Messungen [19, 22], Lichtstreuung [195, 196], Neutronenstreuung [21] und NMR [13, 15, 31–33, 35, 36, 197–201] untersucht. In den Systemen mit erhöhter Leitfähigkeit findet man Mikrophasenseparation in salzreiche und salzarme Phasen [19–22, 28]. Prominente Beispiele sind 30:1- und 15:1-Mischungen von PPG (PEG) mit Lithiumperchlorat- oder Lithiumtriflat-Salzen. Die Mikrophasenseparation zeigt sich kalorimetrisch durch sehr breite oder zweistufige Glasübergänge [19], in dynamischen Methoden wie der BDS äußern sich salzarme und salzreiche Phasen in getrennt auflösbaren Bewegungsprozessen [20, 22, 29]. Diese konnten nur teilweise den kalorimetrischen Glasübergängen zugeordnet werden [22]. Einen Hinweis auf Phasenseparation in der NMR zeigten ausgeprägte ^2H -Zwei-Komponenten-Spektren des im PE verwendeten Polymers für mittlere Salzkonzentration [35], zeitlich aufgelöst konnte die Phasenseparation bisher nicht beobachtet werden. Die Ausdehnung der einzelnen Phasen wird, durch Simulationen und Neutronenstreudaten ermittelt, mit kleiner als 10 Ångström angegeben [21, 38].

NMR-spezifische Analysen nutzen die Isotopensensitivität der Methode aus, um mittels ^7Li -, ^{23}Na -, ^{19}F -, ^1H - und ^2H -NMR die Kationen, Anionen und das Polymer getrennt voneinander

zu analysieren. Mobilität auf kleinen und großen Längenskalen, wie z. B. die Diffusion der Ionen [31, 202, 203] und des Polymers [24] oder Struktur und lokale Dynamik der einzelnen Komponenten [32, 36, 199, 201, 204, 205], können anhand von Feldgradientenmessungen, Spin-Gitter-Relaxationszeiten und Spektren quantifiziert werden. Eine Verbindung dieser Größen erfolgte bisher nur im Ansatz [13, 206].

In manchen Systemen, die Mikrophasenseparation zeigen, wurden dabei zwar Nichtexponentialitäten für Polymer und Anionen nachgewiesen [200], jedoch nicht für die Dynamik der Lithiumionen [199, 204], was auf einen Austausch der Phasen untereinander auf der Zeitskala der Spin-Gitter Relaxation schließen lässt und Analysen mit herkömmlichen NMR-Methoden erschwert. Entsprechende Interpretationen der ^7Li -SGR fanden bisher nur für das Debye-Modell statt [199]. In ^7Li -STE-Messungen wurde jedoch nachgewiesen, dass die lokale Dynamik der Lithiumionen echt heterogen ist [201] und breite Verteilungen von Korrelationszeiten vorliegen. Gemessene Korrelationsfunktionen zeigen daher einen gestreckt-exponentiellen Abfall [36], was eine Beschreibung mit dem Debye-Bewegungsmodell ungeeignet macht. Die Kopplung der Lithiumionen an die Polymermatrix und die korrelierte Bewegung beider ist nach bestehendem Kenntnisstand in keiner vorherigen Arbeit umfassend erfasst.

Betrachtungen der Selbstdiffusion einzelner Komponenten von PEs sind bisher auf ein kleines Temperaturfenster eingeschränkt [202, 207, 208] oder für niedermolekulare Polymere durchgeführt worden [24]. Eine Analyse der Selbstdiffusion von PEs mit verschiedenen Salzkonzentrationen und Anionen über einen weiten Temperaturbereich wurde bisher nicht durchgeführt. Dementsprechend ist eine Diskussion der ionischen Leitfähigkeit vor dem Hintergrund der Selbstdiffusion nur für ausgewählte Temperaturen vorhanden [31, 208]. Kürzlich publizierte Simulationsarbeiten untersuchen die Auswirkungen von Clusterbildung der Ladungsträger auf die ionische Leitfähigkeit und deren mikroskopische Dynamik [40].

In der vorliegenden Arbeit lässt sich mit einer Vielzahl an durchgeführten NMR-Experimenten zur Charakterisierung der Polymer- und Ionendynamik (SGR, FC-Relaxometrie, STE-Experimente) an einem Satz von Proben der langreichweitige Transport und die lokale Reorientierung analysieren und miteinander vergleichen. Das entstehende Bild der Dynamik von PE deckt einen weiten Temperatur- und damit Zeitbereich ab und setzt die molekulare Dynamik aller Komponenten auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen zueinander in Beziehung. Insbesondere die dynamische Wechselwirkung von Polymer und Lithiumionen wird detailliert beleuchtet. Damit wird ein umfassendes dynamisches Bild der komplexen PE-Systeme erzeugt, in welches vorhandene Literaturarbeiten zu den jeweiligen Teilaspekten der Analysen einbezogen werden können.

7.2 Langreichweitiger Transport

Mittels STE-Messungen im SFG lässt sich der Selbstdiffusionskoeffizient eines Moleküls oder Ions bestimmen, wenn ein entsprechender Kernspin I vorhanden ist. Für die betrachteten PE sind die Polymerdiffusion (^1H), die Lithiumionendiffusion (^7Li) und die TFSI-Diffusion (^{19}F) getrennt voneinander zugänglich. Zwar besitzt auch Chlor einen Kernspin $I \neq 0$, jedoch gleichzeitig ein kleines gyromagnetisches Verhältnis ($\gamma_{^{35}\text{Cl}}/\gamma_{^1\text{H}}=9,8\%$), sodass das Anion ClO_4 aus Sensitivitätsgründen nicht messbar war.

7.2.1 Selbstdiffusion der Komponenten von Polymerelektrolyten

Alle STE-Messungen an den PE wurden für mehrere feste Evolutionszeiten bei variabler Mischzeit durchgeführt. Die Echoabfälle zeigen jeweils bei Anpassung der Gl. (4.78) mit globalem Selbstdiffusionskoeffizienten eine gute Übereinstimmung mit dem Modell freier Diffusion. Einige der Echoabfälle und entsprechende Fits sind in Abb. 7.1 als Beispiel dargestellt. Bei jeder Anpassung wurden die Relaxationsparameter aus begleitenden SGR-Festfeldmessungen übernommen und festgehalten. Die STE-Daten der Polymermessungen wurden entsprechend Kap. 5.3.4 in zwei verschiedenen Gradienten aufgenommen und diese durcheinander dividiert. Die sich ergebenden Selbstdiffusionskoeffizienten sind in Abb. 7.2

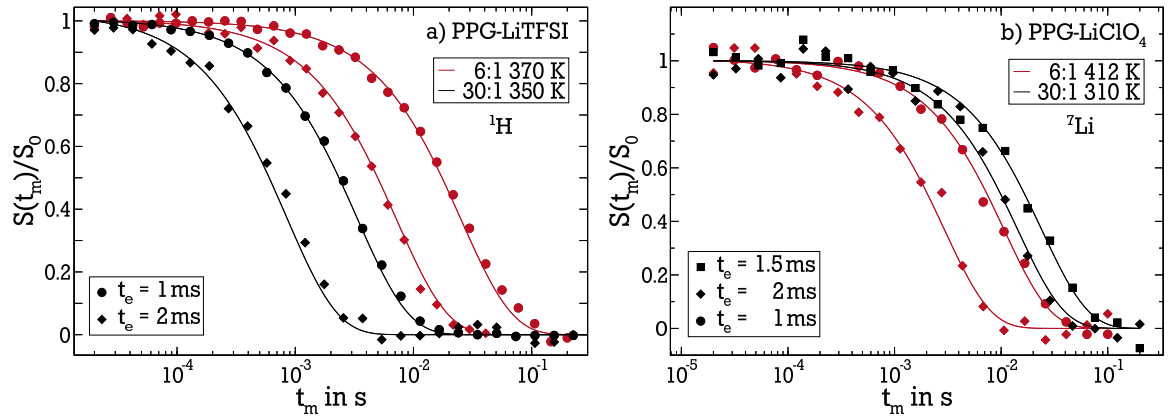


Abb. 7.1: a) ^1H -STE-Abfälle für PPG-LiTFSI 6:1 (rot) und 30:1 (schwarz) Salzkonzentrationen. Die Daten der 6:1 Mischung sind wie in Kap. 5 beschrieben jeweils bei zwei Gradienten gemessen und durch einander geteilt. b) ^7Li -STE-Abfälle für PPG-LiClO₄ 6:1 (rot) und 30:1 (schwarz) Salzkonzentrationen. Für jede Mischung in a) und b) wurden beide Evolutionszeiten global mit einem D nach Gl. (4.78) angepasst (Linien).

a) für das Polymer (D_{H}) und in Abb. 7.2 b) für die Lithiumionen (D_{Li}) der LiClO₄- (ausgefüllte Symbole) und LiTFSI-Systeme (offene Symbole) dargestellt. Mit Erhöhung der Salzkonzentration ist jeweils eine Abnahme von D_{H} und D_{Li} bei beiden Elektrolytsystemen verbunden. Im Falle von PPG-LiClO₄ sinkt beispielsweise D_{H} bei 360 K um ca. 3 Größenordnungen ab, wenn die Salzkonzentration von 30:1 auf 6:1 erhöht wird. Eine höhere Ladungsträgerdichte in solchen PE-Systemen ist mit einer immensen Verlangsamung des Ladungstransports verknüpft, das Optimum der Leitfähigkeit liegt somit nicht bei hohen, sondern bei mittleren Salzkonzentrationen [19, 20, 199, 203]. Die LiTFSI-Systeme zeigen eine schnellere langreichweitige Dynamik als die LiClO₄-Systeme, gerade bei der 6:1 Konzentration besteht ein Unterschied der Selbstdiffusionskoeffizienten von ca. einer Größenordnung. Eine Ausnahme bildet $D_{\text{H}}(T)$ der 30:1-Mischungen, hier zeigt PPG-LiClO₄ größere Selbstdiffusionskoeffizienten. Der Temperaturverlauf von $D(T)$ ist nicht, wie in klassischen Festkörperelektrolyten, Arrhenius-förmig [122], sondern lässt sich durch eine VFT-Funktion nach Gl. (2.1) anpassen. Dabei wurde τ_0 durch D_0 ersetzt und der Exponent der e-Funktion negativ gewählt. Die VFT-Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten entspricht den Befunden aus Leitfähigkeitsmessungen [13, 23, 170], NMR-Diffusionsmessungen an PE-Systemen [24, 203] und der strukturellen Relaxation von ähnlichen PPG-basierten PE [20, 22, 36]. Im Falle

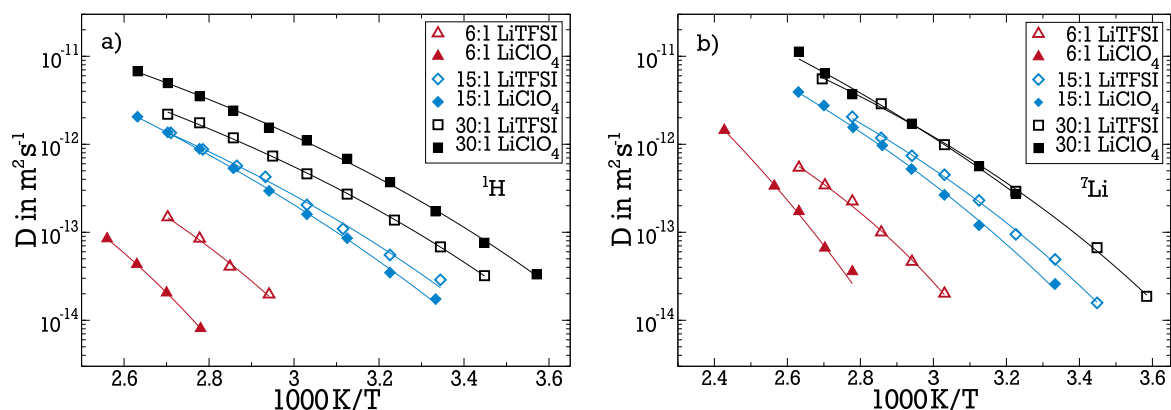


Abb. 7.2: Selbstdiffusionskoeffizienten aus ^1H - und ^7Li -STE-Experimenten aller gemessenen PPG- LiClO_4 - (ausgefüllte Symbole) und PPG-LiTFSI-Mischungen (offene Symbole). Gezeigt sind a) Diffusionskoeffizienten des Polymers und b) Diffusionskoeffizienten der Lithiumionen. Die Linien sind VFT-Fits nach Gl. (2.1).

der 6:1-Mischungen ist der zugängliche Temperaturbereich nach oben durch die chemische Stabilität der Probe begrenzt, 420 K wurde als maximale Temperatur vermessen. Daher decken die gemessenen Diffusionskoeffizienten nur etwas mehr als eine Größenordnung ab, zwischen Arrhenius- oder VFT-förmigem Temperaturverlauf kann folglich kaum unterschieden werden. Aus Konsistenzgründen wurden die entsprechenden Daten ebenfalls mit einer VFT-Funktion angepasst.

Das Verhältnis von Lithium- und Polymerdiffusion wird genauer in Abb. 7.3 betrachtet. In

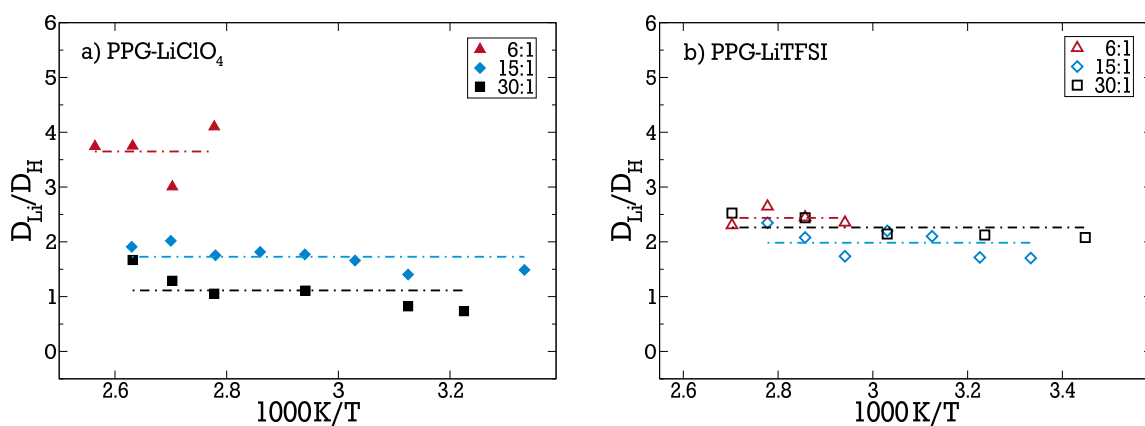


Abb. 7.3: Verhältnisse der Selbstdiffusionskoeffizienten von Lithiumion zu Polymer für a) PPG- LiClO_4 und b) PPG-LiTFSI. Die gestrichelten Linien bilden den Mittelwert der Verhältnisse der jeweiligen Salzkonzentration.

der Abbildung ist der Quotient $D_{7\text{Li}}(T)/D_{1\text{H}}(T)$ über die inverse Temperatur aufgetragen, er ist konstant im gesamten Temperaturbereich für beide Systeme. Die Temperaturabhängigkeit der langreichweitigen Bewegung des Polymers und der Lithiumionen ist also identisch. Für PPG-LiTFSI (Abb. 7.3 b)) ist keine oder nur eine geringe Abhängigkeit des Quotienten von der Salzkonzentration erkennbar, Lithiumionen und Polymer verlangsamen gleichermaßen

bei deren Erhöhung. Im Falle von PPG-LiClO₄ steigt der Quotient bei Salzzugabe an. In diesen Mischungen ist die Verlangsamung des Polymers stärker ausgeprägt als die der Ionen.

Zusätzlich wurde die Aniondiffusion der PPG-LiTFSI-Systeme untersucht. Die entsprechenden Selbstdiffusionskoeffizienten sind in Abb. 7.4 a) zusammen mit $D_{7\text{Li}}(T)$ gezeigt. Auch die

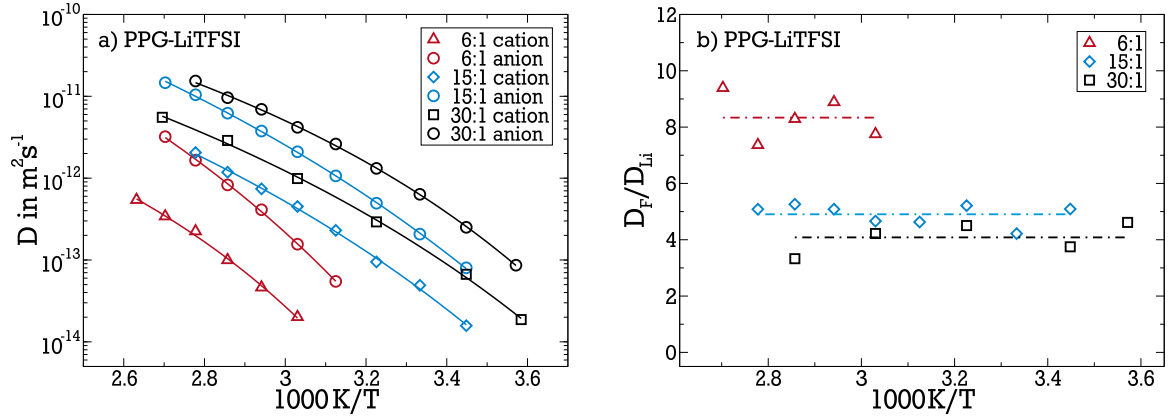


Abb. 7.4: a) ^7Li - und ^{19}F - Diffusionskoeffizienten des Kations und des Anions für alle gemessenen Konzentrationen von PPG-LiTFSI. Die Linien sind VFT-Fits. b) Verhältnisse der jeweiligen Diffusionskoeffizienten. Die gestrichelten Linien bilden den Mittelwert der Verhältnisse der jeweiligen Salzkonzentration.

Temperaturabhängigkeit von $D_{19\text{F}}$ folgt einer VFT-Funktion, dabei sind die Diffusionskoeffizienten des Anions stets größer als die des Lithiumions. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten beider Spezies, $D_{19\text{F}}(T)/D_{7\text{Li}}(T)$, ist konstant für jede gemessene Konzentration, siehe Abb. 7.4 b). Damit liegt auch hier eine identische Temperaturabhängigkeit der Diffusion beider Ladungsträger vor. In diesem Sinne entkoppelt trotz höherer Diffusivität die Dynamik der Anionen nicht von der der Lithiumionen. Insbesondere zeigen damit auch Anion und Polymer die gleiche Temperaturabhängigkeit. Dies steht im Widerspruch zu den Arbeiten von Roux et al., die aufgrund des hohen ^{19}F -Diffusionskoeffizienten in PPG-LiTFSI von einer Entkopplung der Anionendynamik vom Lithium-Polymer-Netzwerk ausgingen [209]. Allerdings beruhte diese Aussage auf der Messung von D bei wenigen Temperaturen, ein Vergleich der Temperaturabhängigkeiten fand nicht statt.

Aus den über T gemittelten Verhältnissen der Diffusionskoeffizienten von Anion und Lithiumion lassen sich Transferkoeffizienten nach Gl. (3.15) berechnen. Diese sind in Tab. 7.1 aufgeführt. Anhand der niedrigen Transferkoeffizienten der Lithiumionen wird deutlich, dass

	30:1	15:1	6:1
t_+	0,2	0,17	0,11
t_-	0,80	0,83	0,89

Tab. 7.1: Transferkoeffizienten von PPG-LiTFSI 30:1, 15:1 und 6:1 nach Gl. (3.15).

der Ladungstransport der LiTFSI-Systeme vom Anion dominiert ist. Für ähnliche PE wurde dies bereits in [31] gefunden. Mit erhöhter Salzkonzentration kann sogar eine leichte Zu-

nahme des Einflusses der Anionen verzeichnet werden.

7.2.2 Vergleich mit Leitfähigkeitsmessungen

Die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten lassen sich nutzen, um über Gl. (3.13) eine nach Nernst und Einstein theoretisch zu erwartende Leitfähigkeit σ_{NE} auszurechnen, für den Fall dass sich Anion und Lithium unkorreliert bewegen, vgl. Kap. 3. Treten Korrelationen wie Ionenpaarbildungen auf, weicht die gemessene Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} von den errechneten Werten ab. Diese Abweichungen werden mit dem Haven-Verhältnis $H_R = \sigma_{NE}/\sigma_{dc}$ aus Gl. (3.14) charakterisiert, welches nach [104, 105] für die Ionenleitfähigkeit in PE größer als 1 ist. Alle errechneten Leitfähigkeiten sind in Abb. 7.5 a) für PPG-LiClO₄ und Abb. 7.5

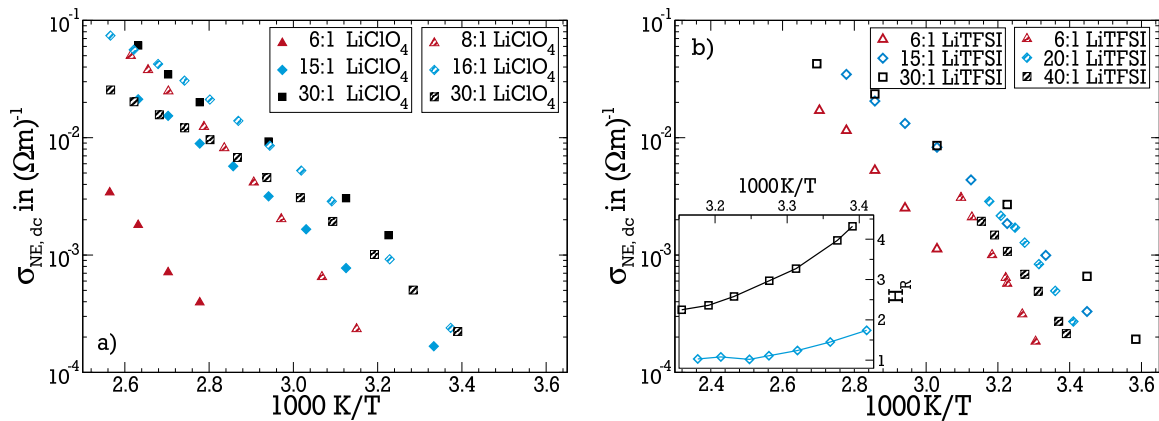


Abb. 7.5: Vergleich der mit Gl. (3.13) aus den ⁷Li-Selbstdiffusionskoeffizienten errechneten Leitfähigkeiten σ_{NE} mit Literaturdaten der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} (schraffierte Symbole). a) Berechnete σ_{NE} für PPG-LiClO₄ und σ_{dc} aus [170] für ein PPG mit $M_w = 4000$ g/mol. b) Berechnete σ_{NE} für PPG-LiTFSI und σ_{dc} aus [23], die verwendeten Salzkonzentrationen sind leicht unterschiedlich. Die Haven-Verhältnisse für die 30:1 und 15:1 Mischungen sind als Teilbild über die reziproke Temperatur dargestellt.

b) für PPG-LiTFSI zusammen mit Leitfähigkeitsdaten aus der Literatur ([170] und [23]) aufgetragen. Hier ist anzumerken, dass die σ_{NE} für PPG-LiClO₄, aus Ermangelung an Diffusionskoeffizienten des Anions, unter der Annahme $D_- = D_+$ bestimmt wurden. Diese Annahme ist nur eine Abschätzung, wie für PPG-LiTFSI gezeigt wurde. Es liegt allerdings nahe, dass auch für die LiClO₄-Systeme die Temperaturabhängigkeit von Anion- und Kationdiffusion übereinstimmt. Folglich kann für diese Systeme die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsverhältnisse analysiert werden. Zur Bestimmung der Verhältnisse wurden die Datensätze jeweils mit VFT-Funktionen interpoliert. Sie sind für die vorliegenden Mischungen im untersuchten Bereich konstant¹, mögliche auftretende Anion-Kation-Korrelationen sind also temperaturunabhängig.

Für die LiTFSI-Systeme kann bei den Mischungen mit mittlerer Salzkonzentration das Haven-Verhältnis bestimmt werden. Die Werte bei übereinstimmenden Temperaturen wurden durch

¹ Im Detail ergeben die Leitfähigkeitsverhältnisse der LiClO₄-Systeme $\frac{\sigma_{NE}(T)}{\sigma_{dc}(T)} = 3,02 \pm 0,68$ (30:1), $0,56 \pm 0,05$ (15:1) und $0,69 \pm 0,16$ (6:1).

Interpolation der σ_{NE} mit einer VFT-Funktion bestimmt. Die 30:1- und 15:1-Mischungen weisen ein H_{R} auf, welches stets größer als eins ist und systematisch mit sinkender Temperatur steigt. Auftretende Anion-Kation-Korrelationen sind also im Gegensatz zu den LiClO_4 -Systemen temperaturabhängig und nehmen mit sinkender Temperatur zu. Beide $H_{\text{R}}(T)$ sind als Inset in Abb. 7.5 gezeigt. Die Probe mit niedrigster Salzkonzentration zeigt durchgehend ein höheres Haven-Verhältnis als die 15:1-Mischung, die Werte unterscheiden sich um mehr als einen Faktor von 2. Für die niedrigste Temperaturen ist $H_{\text{R}, 30:1} = 4,3$ und $H_{\text{R}, 15:1} = 1,7$, entsprechend gering ist die gemessene Leitfähigkeit im Vergleich zum theoretisch möglichen Wert. Im Falle der 6:1-Mischung ist kein Überlapp der Temperaturbereiche gegeben, es ist anhand von Abb. 7.5 b) jedoch abzusehen, dass H_{R} deutlich kleiner als 1 wäre.

Qualitativ gleiche Resultate wie für H_{R} der 30:1- und 15:1-Mischungen werden von M. C. Lonergan et al. in Simulationen (kombiniert mit experimentellen Befunden) gefunden [103]. Auch hier steigt H_{R} für die betrachteten Modellsysteme mit sinkender Temperatur, außerdem steigt H_{R} ebenfalls für niedrigere Salzkonzentrationen an. Eine einfache Begründung für das vorliegende $H_{\text{R}} > 1$ beider Proben wird mit der Bildung von Ionenpaaren gegeben, die zwar Diffusion zeigen, aber nicht zu σ_{dc} beitragen. Die Paarbildung wäre dann temperaturabhängig und würde mit niedrigerer Temperatur steigen, da thermische Aktivierungsenergie zum Aufbrechen der Kation-Anion-Bindung fehlt². Die vorliegenden Messungen bestätigen diese Schlussfolgerung. Im Falle der 6:1-Mischung sind Werte für H_{R} kleiner als eins nicht möglich, wenn lediglich die anziehende Wechselwirkung von Anion und Kation berücksichtigt wird. Ein entsprechender Effekt für H_{R} wurde in [103] veröffentlicht, falls im PE nur ein Ionentyp zum Ladungstransport beiträgt und Antikorrelationen durch abstoßende Coulombwechselwirkung entstehen. Auch in [40] werden bei Bildung von Anion-Clustern Abweichungen vom klassischen Nernst-Einstein-Bild beobachtet. Eine erhöhte experimentelle Leitfähigkeit aufgrund zusätzlicher elektronischer Beiträge kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Die Polymerkettenlänge des gemessenen PE in [23] ist um ca. einen Faktor 100 länger als die des PPG in dieser Arbeit. Die Leitfähigkeit ist jedoch für große Molekulargewichte in guter Näherung unabhängig von der Kettenlänge des Polymers [210], eine Vergleichbarkeit der Daten ist also gegeben.

Da sowohl σ_{NE} als auch σ_{dc} für die untersuchten Systeme in einem weiten Temperaturbereich zugänglich ist, sind zukünftige tiefergehende Untersuchungen von $H_{\text{R}}(T)$ vielversprechend. Gerade das LiClO_4 -System kann durch die Messung von $^{35}\text{Cl}^-$ -Diffusion mit vorhandenen Daten umfassend charakterisiert werden.

Zusammenfassend zeigen die Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten von Lithiumionen, Polymer und TFSI-Anionen eine deutliche Verlangsamung der Dynamik unter Zugabe von Salz. Der langreichweitige Transport aller Komponenten der gemessenen PE ist gekoppelt. Sowohl das Polymer als auch Kationen und Anionen besitzen eine gleiche Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten. Das gleiche Verhalten zeigen die TFSI-Anionen im Vergleich mit Polymer und Lithiumionen, entgegen den Erwartungen aus vorherigen NMR-Studien an PPG-LiTFSI [209]. Da die Diffusion der Anionen je nach Salzkonzentration um einen Faktor 4 bis 8 schneller als die der Lithiumionen ist, kann der Ladungstransport nach Gl. (3.13) als Anion-dominiert betrachtet werden. Ein Vergleich von gemessenen und nach

² Andererseits legen Studien in [170] nahe, dass mit erhöhter Temperatur die Paarbildung der Ionen in PE zunimmt, da weniger Lithiumionen vom Polymer koordiniert werden. Allerdings beruhen die Ergebnisse in [170] auf dem Vergleich von Viskositäten der gesamten PE-Mischung und ihrer Leitfähigkeit, und schließen keine Diffusionsdaten mit ein.

Nernst-Einstein bestimmten Leitfähigkeiten brachte eine Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeiten für die LiClO_4 -Systeme hervor. Für die 30:1- und 15:1-Mischung der LiTFSI-Systeme trifft dies nicht zu, das ermittelte Haven-Verhältnis steigt mit sinkender Temperatur an. PPG-LiTFSI 30:1 zeigt im Vergleich zu PPG-LiTFSI 15:1 die größeren Haven-Verhältnisse und damit die stärksten Korrelationen zwischen Anion und Lithiumion.

7.3 Lokale Dynamik

Die lokale Dynamik der PE wird auf verschiedenen Zeitskalen untersucht. Die schnelle Reorientierungsdynamik bis ca. 10^{-5} s ist mit SGR-Messungen (im Festfeld und FC) zugänglich. Mittels NMR-Spektren ist lokale Dynamik in der Zeit von $\tau \approx 1/C_{DD,Q}$ zugänglich. Korrelationszeiten der langsamen Lithiumionenbewegung im Zeitbereich von 10^{-3} bis 10^1 s können durch ^7Li -STE-Experimente gemessen werden. Die Teilerperimente werden im Folgenden nacheinander diskutiert und abschließend zusammengefasst.

7.3.1 Festfeld-SGR

Alle ^1H -Messungen der PE-SGR im Festfeld fanden an *Hans-Martin* bei einer Resonanzfrequenz von ca. 91,2 MHz statt. Die Aufbaukurven der Magnetisierung wurden mit einer Saturation-Recovery-Pulsfolge aus dem FID bestimmt. In Abb. 7.6 sind repräsentativ ^1H -

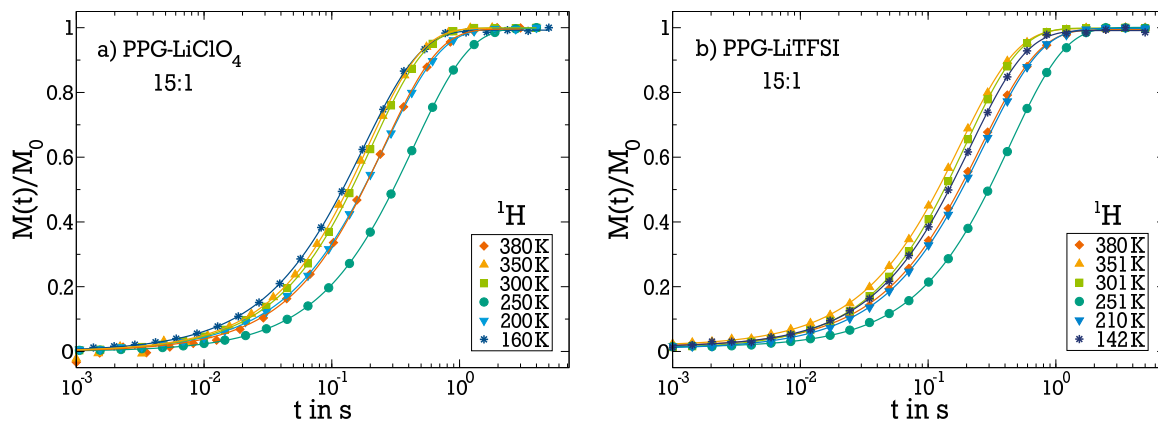


Abb. 7.6: Magnetisierungskurven der ^1H -SGR-Messungen im Festfeld bei einer Resonanzfrequenz von ca. 91,2 MHz. Die Daten stammen aus den jeweiligen FIDs und zeigen ausgewählte Temperaturen für a) PPG-LiClO₄ 15:1 und b) PPG-LiTFSI 15:1. Die Linien sind jeweils angepasste KWW-Funktionen.

Magnetisierungskurven für PPG-LiClO₄ und PPG-LiTFSI der 15:1-Mischung dargestellt. Der Magnetisierungsaufbau ist jeweils mit einer KWW-Funktion angepasst. Der Streckungsparameter war dabei stets größer als 0,96. Unterschiedliche Polymerdynamik in salzreichen und -armen Domänen innerhalb einer Probe sollte sich in einem unterschiedlichen T_1 äußern. In diesem Falle wäre der beobachtete Magnetisierungsaufbau nichtexponentiell. Es liegen anhand des Streckungsparameters daher keine Anhaltspunkte für eine dynamische Heterogenität der Proben vor, obwohl diese gerade für die 15:1-Mischungen erwartet wird [19,

20, 35]. Allerdings kann T_1 auf der Zeitskala des Experiments durch schnelle Segmentbewegung ($\tau \ll T_1$) oder Spindiffusion gemittelt werden, vorhandene Heterogenitäten sind demnach nicht ausgeschlossen. Aus den Magnetisierungskurven erhaltene T_1 -Zeiten sind in

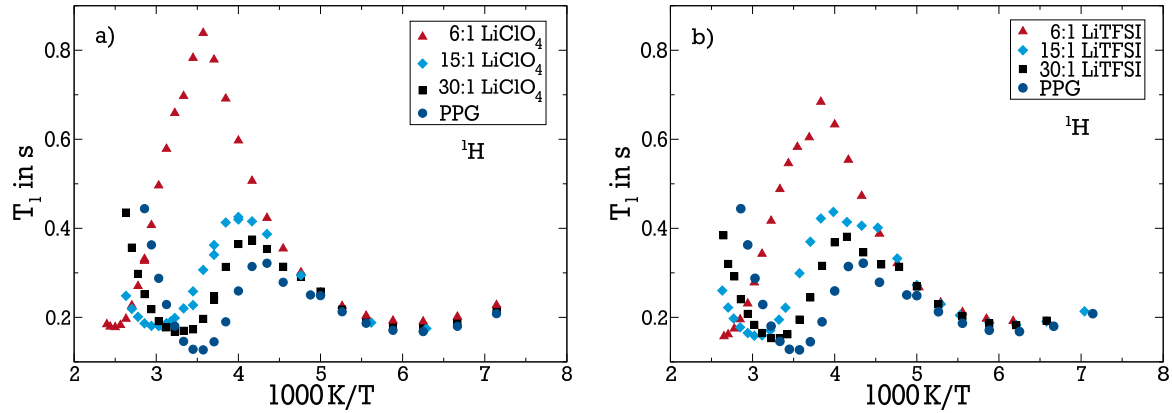


Abb. 7.7: ^1H -SGR-Zeiten aller gemessenen PE-Proben, a) PPG- LiClO_4 und b) PPG- LiTFSI . Die SGR-Zeiten wurden in *Hans-Martin* bei einer ^1H -Resonanzfrequenz von ca. 91,2 MHz mittels FID gemessen. Als Referenz sind in beiden Bildern T_1 -Zeiten des reinen PPG hinzugefügt.

Abb. 7.7 a) für die PPG- LiClO_4 -Systeme und in Abb. 7.7 b) für die PPG- LiTFSI -Systeme gezeigt. In beiden Abbildungen sind die SGR-Zeiten von reinem PPG als Vergleich hinzugefügt. Bei allen Proben sind jeweils zwei T_1 -Minima zu erkennen. Das Minimum bei tiefen Temperaturen, ca. 165 K, ist unabhängig von Salzkonzentration und verwendetem Anion. Es kann der schnellen Methylgruppenrotation im Polymerrückgrat zugeordnet werden. Die Eigenrotation von Methylgruppen verlangsamt erst bei tiefen Temperaturen [211] und stellt einen von der Strukturrelaxation unabhängigen Bewegungsmechanismus dar. In späteren ^1H -FC-Messungen wird dieser Prozess für alle PE bei hohen Frequenzen $T_1(\omega)$ dominieren (vgl. Kap. 7.3.3). Das zweite T_1 -Minimum bei höheren Temperaturen ist in seiner Position abhängig vom Salzgehalt der Probe, für beide Anionen schiebt es mit steigendem Salzgehalt zu höheren Temperaturen. Mit $\omega \cdot \tau = 0,616$ als Minimumsbedingung bedeutet dies eine Verlangsamung der lokalen Polymerdynamik. Die Strukturrelaxation wird mit höherer Salzkonzentration also langsamer, in Einklang mit dem Anstieg der Glasübergangstemperatur [19] und der Verlangsamung der Diffusion bei Salzzugabe (vgl. Kap. 7.2). Die sich ergebenden Peak-Korrelationszeiten liegen im Nanosekundenbereich und werden in Abschnitt 7.3.3 diskutiert.

Das auftretende T_1 -Maximum zwischen beiden Minima ergibt sich aus der Überlagerung von Strukturrelaxation und Methylgruppenbewegung. Durch die zunehmende Separation beider Prozesse mit höherem Salzgehalt der Proben wird es ausgeprägter. Auffallend sowohl bei PPG- LiClO_4 als auch bei PPG- LiTFSI ist, dass die T_1 -Minima aller PE höher als die des reinen PPGs liegen. Das kann nach Gl. (4.41) sowohl an einer unterschiedlichen Kopplungskonstante, als auch an der Form der zu $J(\omega)$ gehörigen Korrelationsfunktion liegen. In nachfolgenden Abschnitten wird sich zeigen, dass PPG sowohl ein breiteres statisches ^1H -Spektrum und damit eine größere Kopplungsstärke aufweist, als auch die lokale Dynamik einer schmälere Verteilung von Korrelationszeiten unterliegt, was die Befunde erklärt. Eine

umfassendere Analyse der lokalen Dynamik des Polymers erfolgt in Abschnitt 7.3.3 anhand der ^1H -FC-Messungen.

Zusätzlich zur lokalen Polymerdynamik wird die lokale Lithiumdynamik mittels ^7Li -SGR untersucht. Die ^7Li -SGR-Messungen erfolgen an *Berta* bei einer Resonanzfrequenz von ca. 62,9 MHz. Alle Magnetisierungskurven wurden mit einer Saturation-Recovery-Pulsfolge und Solid-Echo-Detektion aufgenommen. Dabei wird als letzter Puls ein 64° -Puls verwendet, um das Signal zu maximieren [144]. Beispiele gemessener Aufbaukurven sind in Abb. 7.8 ge-

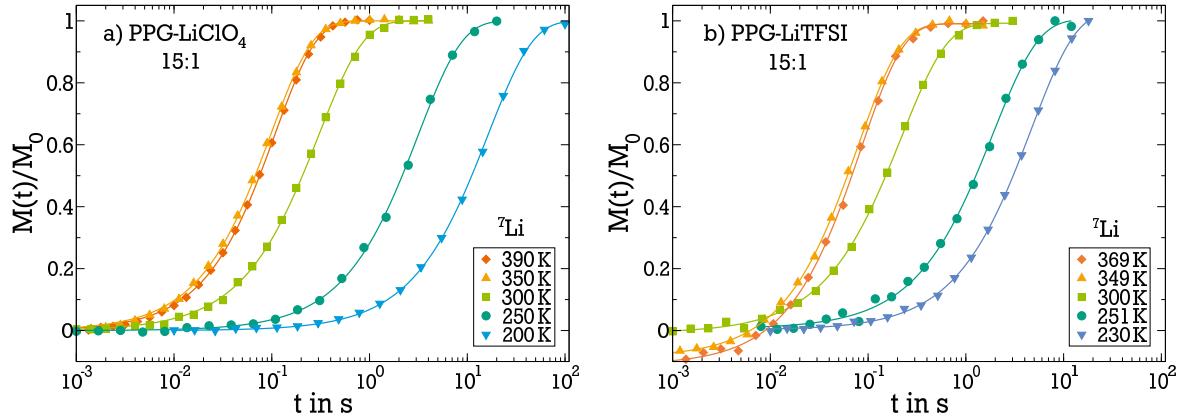


Abb. 7.8: Magnetisierungskurven der ^7Li -SGR-Messungen im Festfeld bei ca. 62,9 MHz Resonanzfrequenz. Die Daten stammen aus einer Saturation-Recovery-Pulsfolge mit Solid-Echo-Detektion. Es sind ausgewählte Temperaturen für a) PPG- LiClO_4 und b) PPG- LiTFSI abgebildet. Die Linien sind jeweils Anpassungen mit einer KWW-Funktion.

zeigt. Die Kurven wurden jeweils mit einer KWW-Funktion angepasst, der Streckungsparameter β_{KWW} bewegte sich dabei zwischen 0,9 und 1. Im Rahmen des statistischen Fitfehlers der Anpassung konnten keine verschiedenen Lithiumspezies anhand von T_1 , insbesondere keine Bimodalität der Aufbaukurven, festgestellt werden. Analog zu den ^1H -Messungen sind keine auf T_1 -Zeitskala stabilen salzarmen oder -reichen Phasen vorhanden. Mögliche Heterogenitäten in der Dynamik der Lithiumionen können ebenfalls auf der Zeitskala von T_1 mitteln, wenn die lokale (Sprung)Dynamik der Lithiumionen schnell im Vergleich zur ^7Li -SGR ist. Das gemessene System ist damit trotzdem ergodisch. Abbildung 7.9 zeigt alle gemessenen ^7Li -SGR-Zeiten. Der temperaturabhängige Verlauf zeigt analog zu den ^1H -Daten eine Verlangsamung der Lithiumionendynamik mit Erhöhung des Salzgehaltes. Zudem findet sich für die LiTFSI Systeme durchgehend eine leicht schnellere lokale Ionendynamik als für die entsprechenden LiClO_4 -Konzentrationen. Für die Polymerdynamik der 30:1-Proben war dies in den ^1H -Diffusionsmessungen und den T_1 -Minima nicht der Fall. Beim Vergleich von lokaler Polymer- und Lithiumdynamik anhand der T_1 -Minima findet sich für alle Proben eine schnellere Dynamik des Polymers, die entsprechenden Minima liegen jeweils bei tieferen Temperaturen. Die Höhen der ^7Li - T_1 -Minima der LiTFSI-Proben unterscheiden sich von denen der LiClO_4 -Proben, es liegen kürzere SGR-Zeiten für die LiTFSI-Systeme vor. Ein Rückschluss auf die relative dynamische Heterogenität der Lithiumionen daraus ermöglicht im folgenden Abschnitt die Analyse der zugehörigen Tieftemperaturspektren.

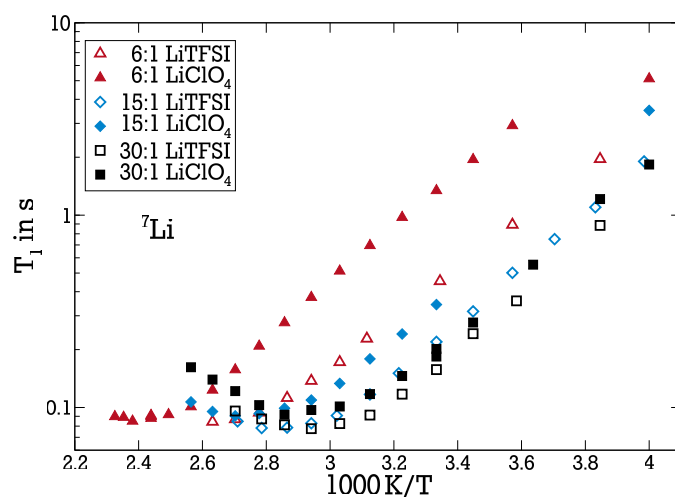


Abb. 7.9: ^7Li -SGR-Zeiten für alle gemessenen PE-Proben. Die Messungen wurden in *Bertha* bei einer ^7Li -Resonanzfrequenz von ca. 62,9 MHz mit einer Solid-Echo-Detektion durchgeführt.

7.3.2 Vergleich der Spektren

Aus den FIDs im obigen Abschnitt lassen sich über Fouriertransformation NMR-Spektren berechnen.

Die ^1H - und ^7Li -Spektren beider Typen PE sind qualitativ ähnlich und es ist ausreichend, auftretende Merkmale jeweils an Beispielen zu behandeln³. Abbildung 7.10 zeigt ^1H -Spektren für PPG-LiTFSI 30:1 bei hohen Temperaturen im Grenzfall schneller Dynamik und bei tiefen Temperaturen, bei denen die Segmentbewegung eingefroren ist. Die Spektren sind mit ihrem Schwerpunkt auf $\nu = 0\text{ Hz}$ verschoben und in der Höhe normiert dargestellt. Bei hohen Temperaturen (Abb. 7.10 a)) ist die DD-WW ausgemittelt, die sichtbare Linienbreite der zwei Peaks entspricht der Spektrometerauflösung von ca. $0,9\text{ ppm}$. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Wasserstoffatome am Polymerrückgrad (CH - und CH_2 -Bindungen) und der Methylgruppen (CH_3 -Bindungen) ergeben sich im ^1H -Spektrum Beiträge gleicher Intensität bei zwei Resonanzfrequenzen, deren Abstand mit Literaturangaben zu PPG übereinstimmt [212]. Die ^1H -Atome der Endgruppen sind aufgrund des geringen Anteils am Signal vernachlässigbar. Ein Standard zur Festlegung einer ppm -Skala wurde nicht gemessen. Bei Abkühlung verbreitern die Spektren im Falle von reinem PPG und den 6:1-Mischungen beider PE kontinuierlich und lassen sich mit einer Pseudo-Voigt-Funktion anpassen⁴. Die Spektren der PE mit mittleren Salzkonzentrationen verbreitern nicht gleichmäßig zu niedrigen Temperaturen hin, sondern zeigen über einen weiten Temperaturbereich eine schmale und eine breite Komponente. Diese Zwei-Komponenten-Spektren werden gesondert später in diesem Kapitel anhand der PPG- LiClO_4 15:1-Mischung ausgewertet. Die Tieftemperaturspektren zeigen für alle Proben eine ähnliche Breite von 45-50 kHz auf halber Höhe (*full-width half maximum*, FWHM) und sind nicht Gauß-förmig. Ein entsprechender (unpassender) Fit ist in Abb. 7.10 b) gezeigt. Wie schon in Kap. 4.7 erwähnt schränkt dies

³ Im Anhang A.2 sind für PPG- LiClO_4 die temperaturabhängigen ^1H -Spektren gezeigt.

⁴ Eine Linearkombination aus Lorentz- und Gauß-Funktion mit einer gemeinsamen Halbwertsbreite.

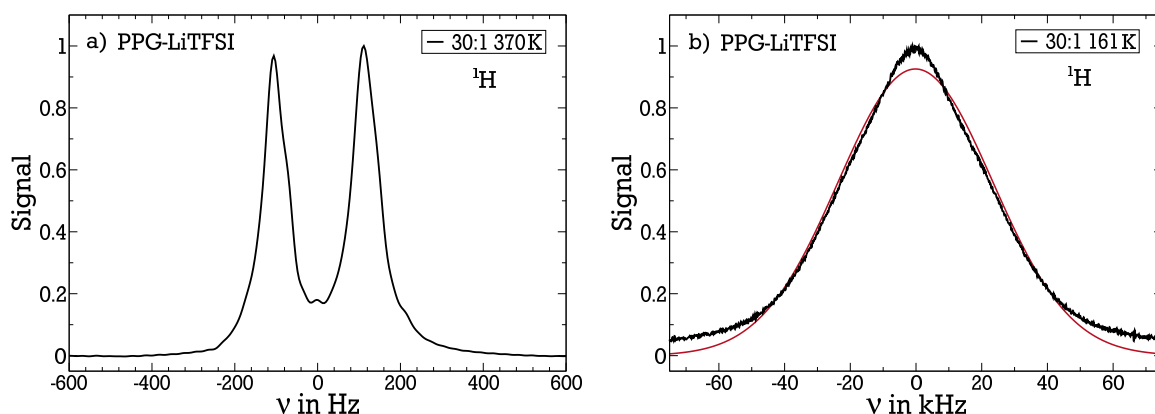


Abb. 7.10: ^1H -NMR-Spektren von PPG-LiTFSI für die 30:1 Konzentration. a) Hochtemperaturspektrum im Grenzfall schneller Dynamik bei 370 K b) Tieftemperaturspektrum bei 161 K, die rote Linie gibt exemplarisch den Versuch einer Anpassung mittels Gauß-Funktion an. Die Methylgruppen des Polymerrückgrats sind bei diesen Temperaturen noch beweglich.

eine quantitative Analyse ein. Der Hauptgrund für die Abweichung von einer Gauß-Form ist die schnelle Eigenrotation der Methylgruppen des Polymerrückgrats, die einen verschmälerten Signalbeitrag liefern. Diese Rotation verlangsamt erst bei sehr tiefen Temperaturen (vgl. Kap. 7.3.1) und wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Von statischen Spektren wird hier daher im Sinne eingefrorener Segmentdynamik gesprochen.

Der Linienformübergang der Spektrenbreiten von hohen zu tiefen Temperaturen aller Proben kann jedoch qualitativ anhand der FWHM interpretiert werden, die Übergänge sind in Abb. 7.11 für PPG-LiClO₄ und PPG-LiTFSI dargestellt. Als Referenz ist jeweils der Linienformübergang für reines PPG hinzugefügt.

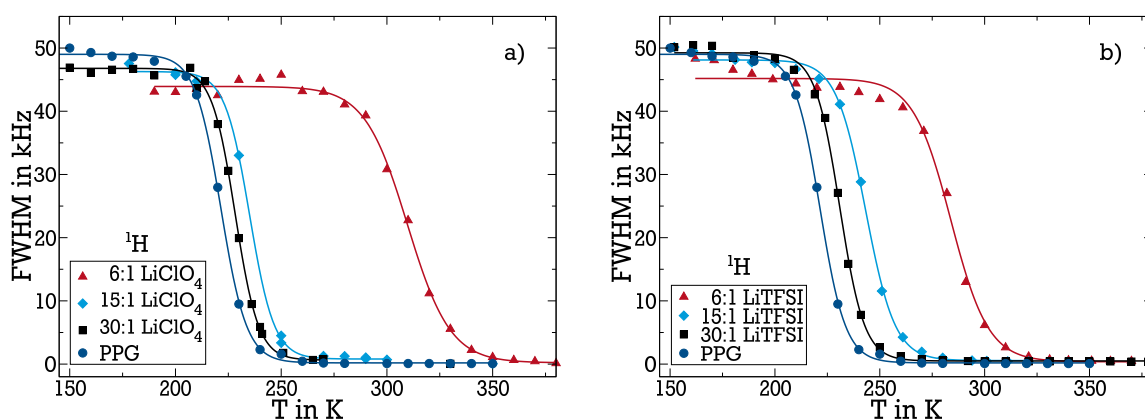


Abb. 7.11: Linienformübergang der ^1H -Spektren für a) PPG-LiClO₄ und b) PPG-LiTFSI. Da die spektrale Form der PE stark proben- und temperaturabhängig ist, wurde die Spektrenbreite universell mit der Breite auf halber Höhe (FWHM) parametrisiert. Als Referenz ist jeweils der Linienformübergang für das reine PPG abgebildet. Die Linien sind angepasste Sigmoidalfunktionen und dienen der Orientierung.

PE mit steigender Salzkonzentration zu höheren Temperaturen. Da bei der Übergangstemperatur, die ungefähr im Wendepunkt der in Abb. 7.11 angepassten Funktionen liegt, $\tau \approx 1/C_{DD}$ gilt, bedeutet dies eine Verlangsamung der Polymerdynamik unter Zugabe von Lithiumsalz⁵. Anhand der ähnlichen Spektrenbreite, siehe Abb. 7.10 b), ist ersichtlich, dass die Kopplungskonstanten eines Systems ähnlich groß sind. Die Übergangstemperatur bei PPG-LiClO₄ steigt beispielsweise erst moderat von 222 K bei reinem PPG auf 228 K (30:1) und 235 K (15:1), um dann für 6:1 auf 310 K anzuwachsen. Die Temperaturen sind aus den Wendepunkten der in Abb. 7.11 a) angepassten Funktionen abgeschätzt. Der Anstieg der Übergangstemperatur bei PPG-LiClO₄ 6:1 ist sehr groß und legt eine, im Vergleich zur Konzentrationserhöhung erhöhte, Verlangsamung nahe. Dieser Effekt wurde im vorherigen Abschnitt schon für die Selbstdiffusion des Polymers und der Lithiumionen beobachtet, auch hier steigt die Stärke der Verlangsamung mit höherer Salzkonzentration.

Wie bereits erwähnt gelten die Salzmischungen mittlerer Konzentration (30:1 und 15:1) als Systeme, die Mikrophasenseparation in salzreiche und salzarme Regionen zeigen. Diese äußern sich unter anderem in zwei getrennten Glasstufen in DSC-Messungen [19] und zwei Relaxationsprozessen in dielektrischen Messungen [20]. Weder die temperaturabhängige SGR des Polymers noch die der Lithiumionen zeigen dafür Anzeichen, wie z. B. einen gestreckt-exponentiellen Magnetisierungsaufbau aufgrund verschieden relaxierender Spezies. Vor diesem Hintergrund sollen im Folgenden die ¹H-Spektren der mittleren Salzkonzentrationen mit schmaler und breiter Komponente diskutiert werden.

Im Falle von NMR-Spektren ist das Experiment nicht auf der Zeitskala der T_1 -Zeit empfindlich, sondern auf der Zeitskala der inversen Kopplungskonstante. Sind die etwaigen Mikrophasen auf dieser Zeitskala stabil und zeigen verschiedene Dynamik (der betreffenden Polymere oder Ionen) äußert sich dies in der temperaturabhängigen Linienform. Damit sind NMR-Spektren sensibler auf mikroskopische Entmischungsprozesse, die zeitlich fluktuieren und sich in SGR-Messungen ausmitteln können. Daher erfolgten nähere Analysen der ¹H-Linienform von PPG-LiClO₄ 15:1. Dieses PE wurde zuvor schon mit ²H-NMR am volldeutierten Polymer in [35] untersucht. Dabei wurden ausgeprägte ²H-Zwei-Komponenten-Spektren in einem breiten Temperaturbereich gefunden, in dem eine schmale und eine breite spektrale Komponente vorliegt. Die schmale Komponente verliert mit sinkender Temperatur an Intensität und geht in die breite über. Die Zwei-Komponenten-Spektren wurden auf eine vorliegende breite Verteilung von Korrelationszeiten zurückgeführt und mittels Wichtungsfaktor der Lorentz-förmigen Komponente, wie in Kap. 4.7 beschrieben, analysiert.

Für die hier durchgeführten ¹H-Messungen an dieser Salzmischung zeigen sich ebenfalls zwischen 300 K und 200 K deutlich getrennt schmale und breite Komponenten in den ¹H-Spektren. Ein Beispielspektrum ist in Abb. 7.12 a) dargestellt. Die rote Linie ist eine Anpassung mittels Summe einer Gauß- (türkise Linie) und einer Lorentz-Funktion (grüne Linie). Auf diese Art wurden alle Spektren im genannten Temperaturbereich angepasst und der Flächenanteil der Lorentzfunktion berechnet. Diese Wichtungsfaktoren sind zusammen mit entsprechenden ²H-Messungen aus [35] in Abb. 7.12 b) gezeigt.

⁵ Hier ist $\tau \approx 1/C_{DD}$ nur eine Abschätzung, die die Größenordnung der vorliegenden Dynamik angibt. Die exakte Relation ist unter Annahme einer monoexponentiellen Korrelationsfunktion der Reorientierungsdynamik in [213] hergeleitet. Da in den betrachteten PE breite Verteilungen der Korrelationszeiten vorliegen, ist diese Gleichung jedoch nicht anwendbar.

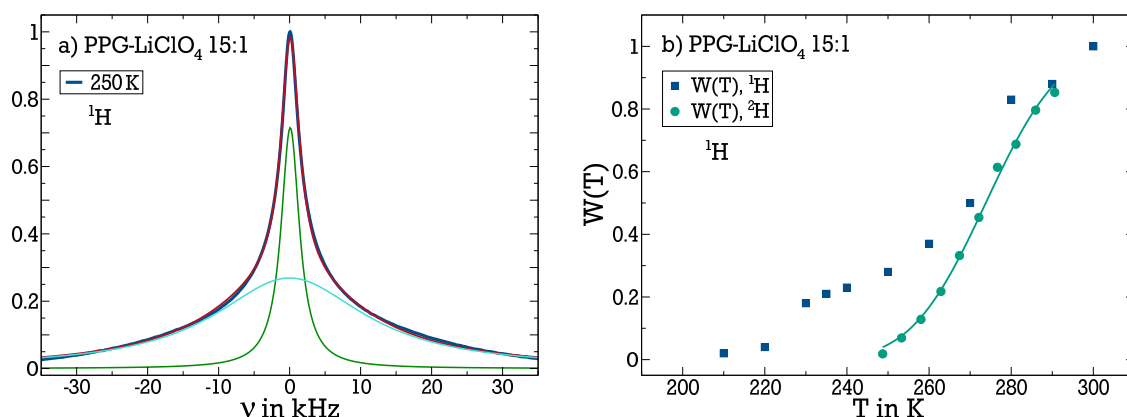


Abb. 7.12: a) ^1H -Spektrum von PPG- LiClO_4 15:1 bei 250 K (blau). Der Fit an das Spektrum (rot) besteht aus einer Gauß- (türkis) und einer Lorentz-Funktion (grün). b) Anteil der Lorentz-Komponente am ^1H -Spektrum (blau) und entsprechende Auswertung der ^2H -Spektren für deuteriertes PPG- LiClO_4 15:1 aus [35] (grün). Die Linie ist eine Anpassung des Wichtungsfaktors aus [35].

Die grüne Linie ist ein Fit der ^2H -Daten unter Annahme einer konstanten, über 5 Dekaden in der Zeit breiten Verteilung von Korrelationszeiten $G(\ln(\tau))$, der in [35] durchgeführt wurde und die Entwicklung der Linienform mit der Temperatur hinreichend beschreibt. Die Autoren folgern daraus starke Fluktuationen der Salzkonzentration in der Probe, deren lokale Polymerdynamiken aber nicht klar voneinander getrennt, sondern stark heterogen verbreitert sind und überlappen. Eine entsprechende Analyse ist mit den ^1H -Daten nicht möglich. Diese folgen zwar qualitativ und quantitativ dem Verhalten der Literaturdaten für $T > 260$ K, zeigen darunter jedoch eine deutliche Stufe. Der Anteil der schmalen spektralen Komponente fällt zwischen 230 und 260 K nur schwach ab. Der Verlauf des Wichtungsfaktors ist im Gegensatz zu [35] bimodal. Dieses Verhalten ist ein Anzeichen für die Existenz verschiedener dynamischer Bereiche in der PPG- LiClO_4 15:1 Probe, deren Korrelationszeitenverteilungen zumindest stärker separiert sind als im entsprechenden System aus [35]. Zu beachten ist zusätzlich der Einfluss der Methylgruppen auf die Spektren, die neben dem Polymerrückgrat einen zusätzlichen Beitrag zum Spektrum liefern, der aufgrund der Eigenbewegung verschmälert ist. Für den Fall langsamer Dynamik der Polymersegmente (Gauß-Anteil der Zwei-Komponenten-Spektren) ist der Anteil der Methylgruppen deutlich breiter als der Lorentz-förmige Anteil in den Zwei-Komponenten-Spektren, was im Vergleich mit Daten von reinem PPG ersichtlich wird. Der Lorentz-Anteil kann daher mit einer Anpassung gut separiert werden. Die Anpassung mit nur einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion ist dennoch nur eine Näherung. Dies führt zu leichten Ungenauigkeiten im Wichtungsfaktor, sollte aber dessen qualitative Temperaturabhängigkeit nicht stark beeinflussen. Eine tiefergehende quantitative Analyse ist mit den vorliegenden Daten nicht ohne Weiteres möglich. In den später folgenden ^1H -FC-Messungen an mittleren Salzkonzentrationen wird deren Mikrophasenseparation erneut aufgegriffen.

Die ^7Li -NMR-Spektren wurden in *Berta* mit Solid-Echo-Detektion bei einer Resonanzfrequenz von 62,9 MHz aufgenommen, die Auswertung erfolgte ab dem Echomaximum. In Abb. 7.13 a) sind Beispielspektren für den Grenzfall schneller Dynamik der drei PPG- LiClO_4 Proben

dargestellt. Sie sind mit ihrem Maximum auf $\nu = 0$ Hz verschoben und in der Höhe normiert dargestellt. Erkennbar ist ein einzelner Peak, die Verbreiterungen der 6:1- und 30:1-Mischungen an dessen Basis sind auf räumliche Magnetfeldinhomogenitäten von *Berta* zurückzuführen⁶. Davon ist die 15:1-Probe nicht so stark betroffen, da sie in den Abmessungen deutlich kleiner war. Auf der Zeitskala $t \approx 1/C_Q$ des Experiments sind bei hohen Temperaturen keine verschiedenen Lithiumspezies unterscheidbar. Statische Spektren für PPG-LiClO₄ sind in Abb. 7.13 b) gezeigt. Sie zeigen eine Doppelstruktur aus Zentrallinie und Satellitenlinien (vgl. Kap. 4.7). Letztere bilden einen breiten, Gauß-förmigen Beitrag zum Spektrum. Die Breiten dieser Übergänge bieten eine Abschätzung für die Stärke der dipolaren WW (Zentrallinie, ca. 5 kHz) und der quadrupolaren WW (Satellitenlinie, ca. 40 kHz). Die Lithiummessungen sind von der QP-WW dominiert. Die ⁷Li-Spektren für PPG-LiTFSI sind in ihrer Form qualitativ gleich und werden zusammen mit PPG-LiClO₄ im späteren Verlauf dieses Abschnitts anhand der Linienformübergänge diskutiert. Von tiefen Temperaturen aufheizend

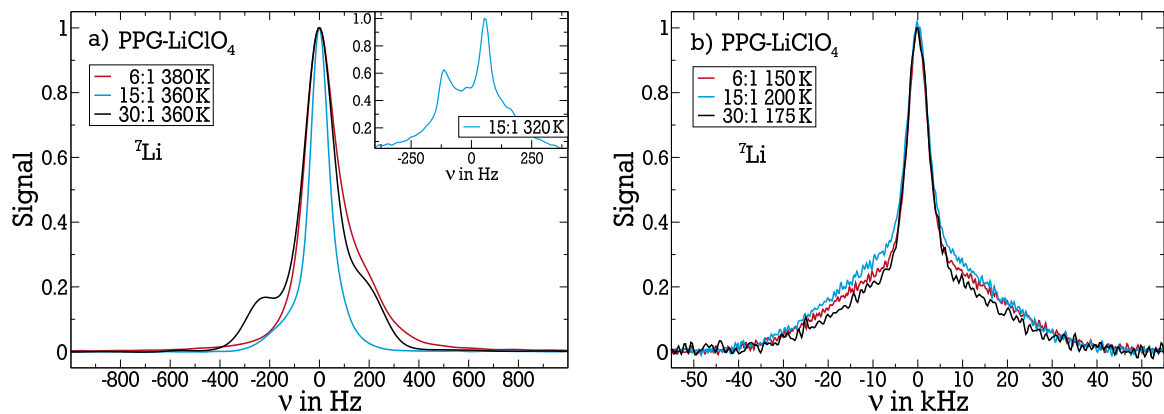


Abb. 7.13: ⁷Li-SE-Spektren von PPG-LiClO₄. a) Hochtemperaturspektren der drei vermessenen Mischungen. Der Inset zeigt die Ausbildung zweier Resonanzlinien der 15:1 Probe bei 320 K. b) Statische Tieftemperaturspektren der drei Mischungen. Die jeweiligen Temperaturen der Spektren sind in der Abbildung vermerkt.

kann für einen Temperaturbereich von ca. 30 K in allen 30:1- und 15:1-Proben das Auftreten eines zweiten schmalen Peaks in den ⁷Li-Hochtemperaturspektren beobachtet werden (siehe Teilbild in Abb. 7.13 a)). Dieser Peak wird sichtbar, wenn das Spektrum beim Aufheizen aufgrund der schnelleren Ionendynamik verschmälert und die möglichen einzelnen Beiträge nicht mehr überlappen. Bei Langzeitexperimenten bei einer konstanten Temperatur verschwindet der Zusatzbeitrag und es ist nur ein Peak sichtbar [155]. Kühlt man von hohen Temperaturen auf den entsprechenden Bereich ab, bilden sich keine zwei Peaks aus. Die hohe Salzkonzentration zeigt für keines der Anionen einen zweiten Beitrag im Hochtemperaturspektrum. Ein zusätzlicher Peak mit unterschiedlicher Resonanzfrequenz spricht für eine Lithiumspezies in chemisch verschiedener Umgebung, und kann als Beitrag von Lithiumionen in salzarmen bzw. salzreichen Phasen interpretiert werden. Wenn das System nach einer bestimmten Zeit thermisch equilibriert ist, könnten die Mikrophasen wieder gemischt sein. Dann wären die zwei Peaks ein direkter Nachweis von verschiedenen Lithiumspezies mittels ⁷Li-NMR, der so direkt bisher nicht erbracht wurde. Da das Temperaturfenster zur

⁶ Diese waren zudem auf langen Zeitskalen nicht konstant. Innerhalb einer Messreihe waren die Hochtemperaturspektren reproduzierbar, nach einer Zeit von mehreren Tagen änderte sich die Form.

Beobachtung sehr klein war und das Auftauchen der zweiten Spezies von der thermischen Vorgeschichte der Probe abhängt, konnte der Effekt nicht zweifelsfrei einem Mischungs- oder Entmischungsprozess zugeordnet werden. Bei keiner gemessenen Probe zeigten die Aufbaukurven der SGR-Messungen Anzeichen für Bimodalität, etwaige Unterschiede im T_1 der Spezies mitteln sich also auf dieser Zeitskala heraus.

In vorhandener Literatur wird ebenfalls eine zweite Lithiumspezies in ^7Li -Spektren gefunden, diese wird allerdings durch die Probenpräparation begründet [199]. Der Zusatzbeitrag wird einer Absorption des Schutzgases Argon zugeschrieben, der eine chemische Verschiebung von umgebenden Lithiumionen hervorruft. In der für diese Arbeit durchgeführten Probenpräparation wurde allerdings kein Argon verwendet, diese Ursache scheidet aus. Auch die Temperaturabhängigkeit des Hochtemperaturspektrums wird in [199] nicht thematisiert. Es ist nicht klar, ob in der betreffenden Arbeit dauerhaft zwei Peaks vorlagen, oder diese wie in der vorliegenden Arbeit von der Temperatur der Probe abhängen, was eher für die vorgeschlagene Interpretation spräche.

Der ^7Li -Linienformübergang aller Proben ist in Abb. 7.14 sowohl für den Zentrallinenübergang als auch für die Satellitenübergänge gezeigt. Die Spektrenbreiten entsprechen für die Satellitenlinien den σ der jeweils angepassten Gauß-Funktionen, für die Zentrallinie dem FWHM. Sowohl die Breite der Zentrallinien (ca. $(5,2 \pm 0,2)$ kHz für beide Systeme) als auch

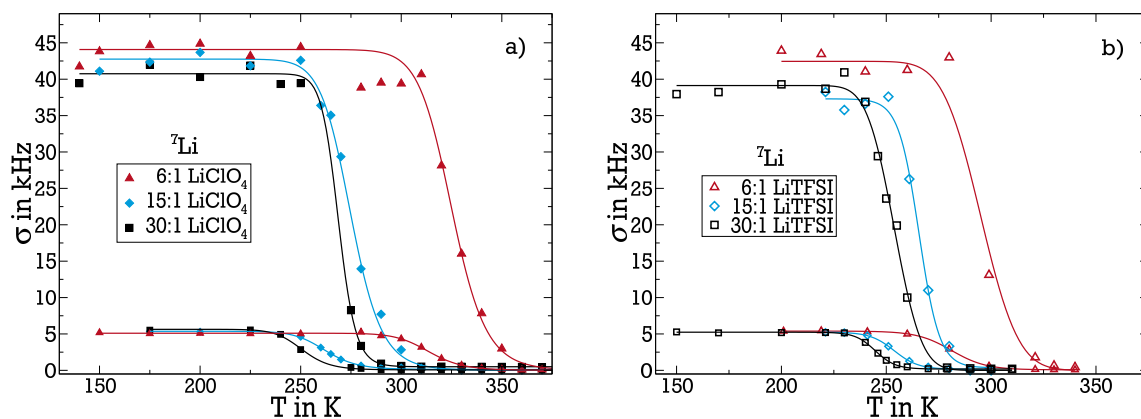


Abb. 7.14: ^7Li -Linienformübergang aller Mischungen für a) PPG- LiClO_4 und b) PPG- LiTFSI . Gezeigt sind jeweils die Halbwertsbreiten σ von Gauß-Fits an die Satellitenlinien und das FWHM der Zentrallinien. Die gezeigten Interpolationen sind Sigmoidalfunktionen und dienen der Orientierung.

die der Satellitenlinien (ca. (42 ± 2) kHz für die LiClO_4 -Mischungen und ca. (40 ± 2) kHz für die LiTFSI -Mischungen) ändern sich nicht signifikant unter Salzzugabe.

In amorphen Systemen unterliegt die quadrupolare Kopplungskonstante der Lithiumionen einer breiten Verteilung, die aus den unterschiedlichen EFG-Tensoren der verschiedenen chemischen Umgebungen der Lithiumionen resultiert [197, 214]. Diese Verteilung an Kopplungskonstanten bedingt die Breite der Satellitenlinien und ist demnach für alle gemessenen Systeme näherungsweise gleich, was auf eine ähnliche chemische Umgebung aller Lithiumionen schließen lässt. Die konstante Breite der Zentrallinie ist bemerkenswert, da diese prinzipiell durch die homonukleare DD-WW der Lithiumionen untereinander [122], und die heteronukleare Dipolkopplung an das umgebende Polymer gegeben ist [107]. Die Erhöhung

der Lithiumkonzentration führt, falls die Ionen gleichmäßig verteilt sind, zu einem kleineren mittleren Li-Li Abstand und einer entsprechend mit $1/r_{\text{Li-Li}}^3$ größeren homonuklearen DD-WW (Gl. (4.21)). In diesem Fall müsste die Zentrallinie der 6:1-Mischungen im Vergleich zu den 30:1-Mischungen daher deutlich verbreitert sein (näherungsweise um einen Faktor 5). Möglich wäre auch, dass die Breite der Zentrallinie von der heteronuklearen Kopplung zum umgebenden Polymer dominiert ist und dadurch nicht von der Salzkonzentration abhängt. Allerdings zeigen Systeme mit dipolarer ^7Li - ^1H -Kopplung aufgrund des höheren Gammafaktors der Protonen weitaus größere Zentralliniensbreiten (ca. 20 kHz für eine LiCl-Wasser-Mischung in [107]). Entweder ist also der Abstand der Lithiumionen zum umgebenden Polymer ungewöhnlich hoch, oder die Verteilung der Lithiumionen inhomogen, sodass eine Erhöhung ihrer Konzentration deren mittleren Abstand nicht ändert, sondern zusätzliche lithiumreiche Domänen erzeugt.

Wie für die ^1H -Linienformübergänge in Abb. 7.11 schiebt der Übergang der Zentrallinie sowie der Satellitenlinien bei Erhöhung der Salzkonzentration zu hohen Temperaturen, die Dynamik verlangsamt sich. Der Effekt ist, analog zu den ^1H -Messungen, nicht linear zur Salzkonzentration. Der Linienformübergang der Lithiumionen der 6:1 Mischungen liegt bei deutlich höheren Temperaturen. Ebenso verlangsamt die lokale Dynamik der LiClO_4 -Systeme stärker als die der LiTFSI -Systeme. Die ^7Li -Spektren zeigen keinerlei Anzeichen eines Zweikomponenten-Spektrums beim Abkühlen. Dieses ist allerdings von der in Kap. 4.3.3 beschriebenen Form für ein amorphes Spin-3/2-System auch schwer zu separieren, da ohnehin ein breiter gaußförmiger Anteil der Satellitenübergänge und ein schmaler Anteil des Zentralliniensübergangs vorliegen. Zudem ist bei einer Phasenseparation in salzreiche und salzarme Domänen naturgemäß das ^7Li -NMR-Signal der salzarmen Bereiche schwach und kann deshalb möglicherweise nicht aufgelöst werden.

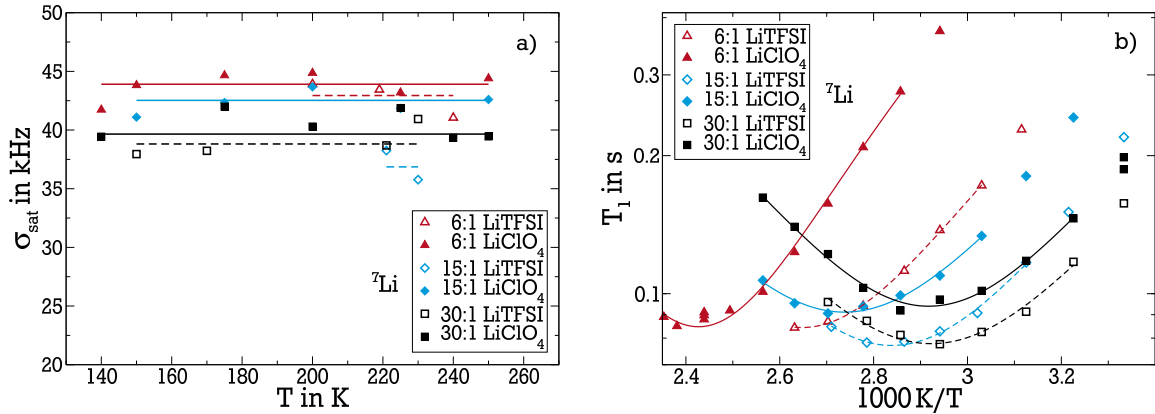


Abb. 7.15: a) Halbwertsbreiten σ_{sat} der Gauß-Fits an die Satellitenübergänge aller ^7Li -Spektren bei tiefen Temperaturen. Die Linien geben die mittlere Spektrenbreite an. b) Vergrößerung von Abb. 7.9, zur besseren Übersicht sind die T_1 -Minima mit Parabeln angepasst.

Da die vorliegenden ungeordneten ^7Li -Systeme Verteilungen von QP-Kopplungskonstanten aufweisen, gibt es kein ausgezeichnetes C_Q [122]. Die mittlere quadrupolare Kopplung der LiClO_4 und LiTFSI -Systeme lässt sich jedoch anhand der Breite der statischen ^7Li -Spektren vergleichen. Die jeweiligen Spektrenbreiten wurden in Abb. 7.15 a) mit einer Gaußfunktion erfasst und für tiefe Temperaturen das entsprechende σ_{sat} aufgetragen. Um eine konsistente

Analyse zu ermöglichen und auswertungsbedingte Schwankungen der Linienbreiten zu minimieren, wurden alle Spektren mit gleicher Phasenkorrektur, Apodisierung und Zeitnullpunkt der Fouriertransformation (Echomaximum) ausgewertet und im gleichen spektralen Bereich angepasst. Die Genauigkeit des relativen Unterschieds wird durch die Mittelung mehrerer Tieftemperaturlinienbreiten zusätzlich erhöht.

Der Vergleich der LiClO_4 - und LiTFSI-Systeme zeigt, dass letztere für jede gemessene Mischung eine kleinere statische Spektrenbreite aufweisen. Damit ist das mittlere C_Q für die LiTFSI-Systeme kleiner. Die gefundenen Unterschiede der ${}^7\text{Li}$ - T_1 -Minima, nochmals gegenübergestellt in Abb. 7.15 b), können also nicht auf eine größere Kopplungsstärke der LiTFSI-Systeme zurückgeführt werden. Vielmehr liegt der Höhenunterschied der SGR-Zeiten in der Form von $J(\omega)$ begründet. Die LiClO_4 -Systeme weisen stärker nichtexponentielle Korrelationsfunktionen auf als die LiTFSI-Systeme. Da in PPG-basierten PE dynamische Heterogenitäten nachgewiesen wurden [35, 201], lässt sich daraus eine breitere Korrelationszeitenverteilung $G(\ln(\tau))$ der Lithiumionen in PPG- LiClO_4 -Mischungen ableiten.

7.3.3 Field-Cycling

In diesem Abschnitt werden die ${}^1\text{H}$ -FC-Daten diskutiert, die Einblicke in die lokale Polymerdynamik geben. Dafür sollen zuerst Rouse- und Glasdynamik des reinen PPGs mit denen der 6:1 Mischung verglichen werden. Nach anschließender Diskussion der NMR-Suszeptibilitäten der mittleren Salzkonzentrationen folgt die Übersicht über alle durch ${}^1\text{H}$ -NMR ermittelte Korrelationszeiten. Field-Cycling-Messungen der Ionendynamik waren aufgrund des geringen Lithiumgehalts der PE nicht für alle Proben möglich. Eine ${}^7\text{Li}$ -FC-Messreihe an PPG-LiTFSI 6:1 wird in Kap. 7.4 diskutiert.

Die hier durchgeführte FC-Messungen sind die ersten ihrer Art an PE. Die gewonnenen Einblicke erweitern die Kenntnisse über deren dynamisches Verhalten deutlich im Vergleich zu den diskutierten SGR- und Diffusionsmessungen.

Polymerdynamik von PPG und der 6:1 Mischungen

Wie in Kap. 3 bereits allgemein und im Speziellen in Kap. 5.5 für das reine PPG eingeführt, lassen sich Glasdynamik der Segmentbewegung sowie Rouse- und Entanglementdynamik⁷ der Polymerketten mittels FC-NMR analysieren. Hierfür sollen die ${}^1\text{H}$ -FC-Messungen der 6:1-Mischung von PPG- LiClO_4 und PPG-LiTFSI denen des reinen PPGs gegenübergestellt und zusammen ausgewertet werden. Zum Vergleich dienen die bereits diskutierten FC-Daten von reinem PPG und entsprechende Auswertemethoden aus Kap. 5.5.

Eine Auswahl der $T_1(\omega)$ von ${}^1\text{H}$ -FC-Messungen an den 6:1-Proben und ermittelter Suszeptibilitäten sind in Abb. 7.16 a) und b) bzw. c) und d) gezeigt. Das LiClO_4 -System wurde an FC1, das PPG-LiTFSI-System an FC2 gemessen (jeweils mit der Siemens-Stromquelle). Die Daten decken einen Temperaturbereich von 390 K bis 250 K ab, T_g liegt für PPG- LiClO_4 6:1 bei 293 K [19], für PPG-LiTFSI 6:1 wird ein Wert von 265 K gefunden [23]. Der Messbereich schließt also für beide PE den Glasübergang ein. Zu hohen Temperaturen sind die Messungen

⁷ Im Falle des vorliegenden PPG ist Entanglementdynamik nicht relevant [82] und wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

durch die verwendeten Probenköpfe begrenzt, sodass der Temperaturbereich jeweils nicht erweiterbar war. Die gemessenen Frequenzbereiche sind bedingt durch die unterschiedlichen Spezifikationen von FC1 und FC2 nicht identisch, FC1 ermöglicht höhere Evolutionsfelder. Die SGR-Relaxationszeiten sind entsprechend den Kriterien in Kap. 5.5 ausgewertet, zu kur-

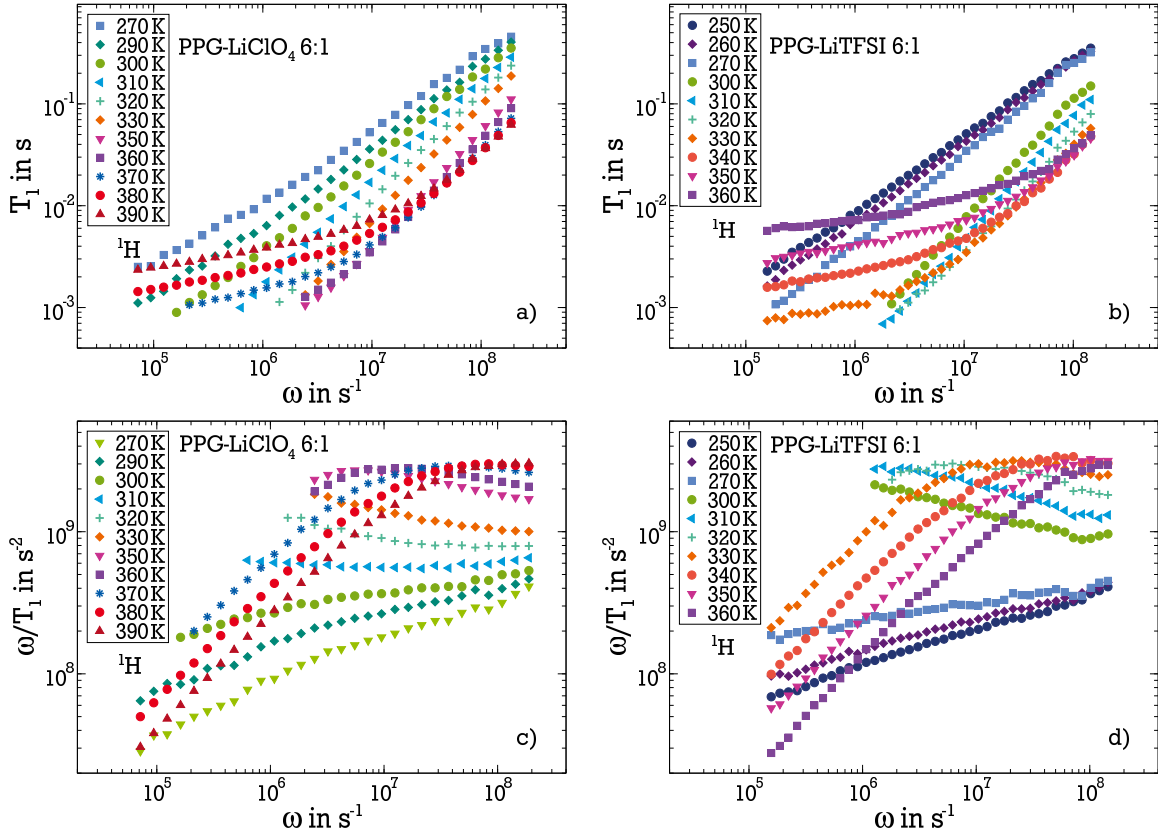


Abb. 7.16: $T_1(\omega)$ und korrespondierende Suszeptibilitäten der ^1H -FC-Messungen an PPG- LiClO_4 , a) und c), sowie PPG- LiTFSI , b) und d), der 6:1-Mischung. Messungen am LiClO_4 -System wurden an FC1, Messungen am LiTFSI -System an FC2 durchgeführt; der Aufnahmebereich ist dementsprechend unterschiedlich.

ze T_1 oder Messungen mit starkem Magnetisierungsverlust in der Schaltzeit sind daher nicht berücksichtigt. Für beide PE ist deutlich ein Maximum der Suszeptibilität zu erkennen, welches bei 380 K (LiClO_4) bzw. 350 K (LiTFSI) in das experimentelle Fenster schiebt. Bei tiefen Temperaturen von $T \sim T_g$ befindet sich die strukturelle Relaxation auf einer Zeitskala von 100 s, der entsprechende Prozess liegt also deutlich außerhalb des zugänglichen Frequenzbereichs. Die vorhandene Flanke bei tiefen Temperaturen (hohen Frequenzen) in beiden PE stammt daher von Sekundärprozessen und wird in den weiteren Analysen nicht berücksichtigt.

Die Auswertung der Mischungen mit hoher Salzkonzentration erfolgte anhand von Masterkurven, die zusammen mit der Masterkurve des reinen PPGs in Abb. 7.17 (vgl. auch Abb. 5.23) dargestellt sind. Hier wurden jeweils die Sekundärprozesse nicht abgebildet und auch nicht für die gezeigten Fits berücksichtigt. Die Masterkurven sind in einer mit τ_{peak} reduzierten Frequenzachse dargestellt, um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Systeme zu erhöhen. Zudem sind die Suszeptibilitäten mit deren Maximumswert normiert.

Wie schon in Kap. 5.5 beschrieben, genügt eine Anpassung mit der gewichteten Summe (ro-

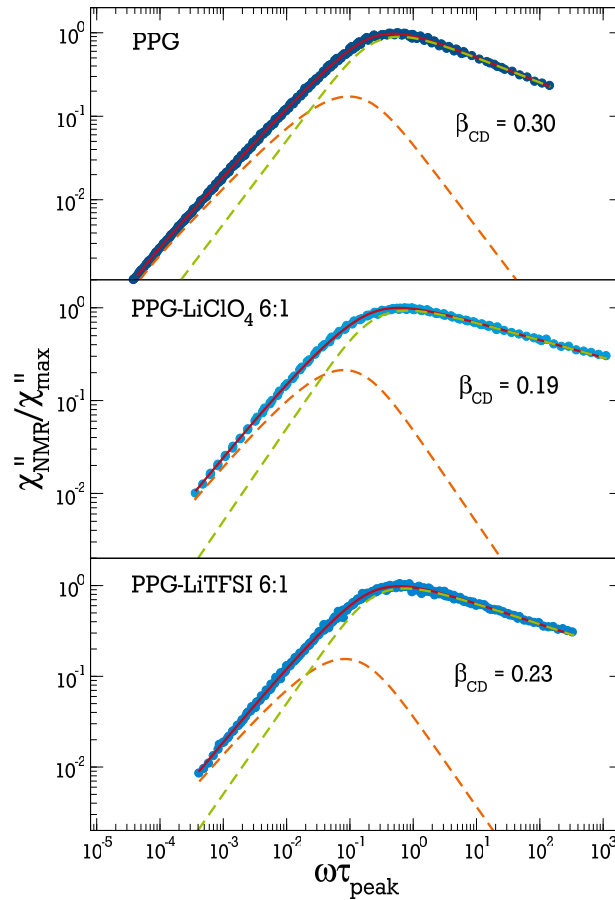


Abb. 7.17: Masterkurven der ^1H -FC-Suszeptibilitäten von reinem PPG und den 6:1-Mischungen. Die Kurven sind jeweils auf das Maximum normiert und über die mit τ_{peak} reduzierte Frequenzachse dargestellt. Die Anpassung jeder Kurve (rote Linie) erfolgte mit einer gewichteten Summe aus $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ (orange gestrichelt) und $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ (CD-Modell, grün gestrichelt). Die Breitenparameter der CD-Verteilung sind in den Bildern vermerkt.

te Linie) aus $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ (orangene Linie) und $\chi''_{\text{rot,CD}}(\omega)$ (grüne Linie), um die Daten des reinen PPG vollständig zu beschreiben, vgl. Abb. 7.17. Dies ist auch für die 6:1-Mischungen der Fall. Die Rouse-Dynamik des Polymers dominiert bei kleinen Frequenzen die jeweiligen Masterkurven, die Glasdynamik der Segmentrelaxation bei hohen Frequenzen. Anhand des kleineren Streckungsparameters β_{CD} zeigen sich größere Heterogenitäten der lokalen Dynamik der PE im Vergleich zu reinem PPG. Insbesondere kann die Glasdynamik der 6:1 PE wie die von reinem PPG mit einem einzelnen Bewegungsprozess charakterisiert werden. Es finden sich keine Anzeichen für eine Phasenseparation des Polymers in Domänen mit schneller und langsamer Dynamik.

Die Niederfrequenzflanke aller drei Masterkurven wird durch $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ beschrieben. Zur Anpassung wurde Gl. (5.7) mit $N = 30$ verwendet, wie bereits in Kap. 5.5 diskutiert. Es zeigen sich vergleichbare Anteile von $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ an der gesamten Suszeptibilität, wobei der des LiClO_4 -Systems etwas höher liegt. Aus den Fitparametern folgt direkt die schnellste Rou-

sezeit τ_s , die Segmentrelaxationszeit des Rousemodells (vgl. Gl. (3.9)), in Einheiten der Peak-Korrelationszeit, mit der die Masterkurven skaliert sind. Die Segmentrelaxationszeit ist für alle drei Proben annähernd gleich und etwa um einen Faktor 8 länger als die Peakkorrelationszeit der strukturellen Relaxation aus $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$. Im Vergleich zu τ_{peak} längere τ_s finden sich experimentell für verschiedene Polymere [97, 98]. Dies ist anschaulich klar, da eine Rouseeinheit aus mehreren Monomeren aufgebaut ist (ca. 3 für das verwendete PPG), die entgegen der Modellierung im Rousemodell über interne Freiheitsgrade der Bewegung verfügen. Daher ist die damit assoziierte strukturelle Relaxation schneller als die Reorientierung eines Rouse-Segments. Die Streckungsparameter des CD-Anteils, schnellste Rouse-Zeiten τ_s (in Einheiten von τ_{peak}) und die gewichtete Amplitude A_R von $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ sind in Tab. 7.2 aufgeführt.

Probe	β_{CD}	$\tau_s/\tau_{\text{peak}}$	A_R
PPG	$0,30 \pm$	$7,6 \pm 0,2$	$0,11$
LiClO ₄ 6:1	$0,19 \pm$	$8,2 \pm 0,3$	$0,14$
LiTFSI 6:1	$0,23 \pm$	$8,4 \pm 0,3$	$0,11$

Tab. 7.2: Ausgewählte Fitparameter aus den Anpassungen von $A_R \cdot \chi''_{\text{Rouse}}(\omega) + (1 - A_R) \cdot \chi''_{\text{rot, CD}}(\omega)$ an die ¹H-Masterkurven von PPG, PPG-LiClO₄ 6:1 und PPG-LiTFSI 6:1. Die Unsicherheiten für τ_s ergeben sich aus dem statistischen Fehler der Anpassung, die betreffenden Unsicherheiten von β_{CD} und A_R sind vernachlässigbar.

Bei einer Variation von N als Fitparameter ändern sich die Positionen der entsprechenden Suszeptibilitätsmaxima (vgl. Gl. (5.7)). Die relativen Anteile von $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$, bleiben aber für die drei Proben jeweils ähnlich zueinander. Unabhängig von der Wahl von N kann daher geschlossen werden, dass die Rousedynamik in PE der 6:1-Mischungen sich nach Skalierung mit τ_{peak} nicht von der des reinen PPG unterscheidet. Salzzugabe ändert also in diesem Fall nicht die inhärente Polymerdynamik. Im Gegensatz dazu erhöht sich die Heterogenität der lokalen Relaxation der Polymersegmente für die 6:1-Mischungen gegenüber des reinen PPGs. Hier zeigt das LiClO₄-System tendentiell die größten Heterogenitäten, also die breiteste Verteilung von Korrelationszeiten.

Im Detail lassen sich anhand von Gl. (5.6) die effektiven dipolaren Kopplungskonstanten der verschiedenen Systeme bestimmen, die sich aus $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ ergeben. Man erhält $C_{\text{DD}}(\text{PPG}) = 2\pi \cdot 20,36 \text{ kHz}$, $C_{\text{DD}}(\text{LiClO}_4) = 2\pi \cdot 19,76 \text{ kHz}$ und $C_{\text{DD}}(\text{LiTFSI}) = 2\pi \cdot 18,97 \text{ kHz}$. Die Kopplungskonstanten der Polymersysteme ohne und mit Salz sind also ähnlich, die Zeitskala des Linienformübergangs $1/C_{\text{DD}}$ liegt demnach für alle untersuchten PE zwischen 7,8 und 8,4 μs . Nach Gl. (4.42) ergibt sich für den effektiven Abstand zweier ¹H-Kerne im Polymer (der Abstand, dessen DD-WW die SGR dominiert) jeweils ca. 1,8 Å. Das entspricht dem ¹H-¹H-Abstand einer CH₂-Gruppe in PPG [215], die in dem ausgewerteten Temperaturbereich auch T_1 in PPG dominieren (vgl. Kap. 7.3.1). Die Methylgruppen liefern aufgrund der schnellen Eigenrotation Beiträge bei tieferen Temperaturen (höheren Frequenzen).

Eine analoge Auswertung der mittleren Salzkonzentrationen 30:1 und 15:1 war nicht möglich. Für beide PE-Systeme spaltet sich hier die Segmentrelaxation in zwei Prozesse auf, Masterkurven können nicht in einem ausreichend großen Temperaturbereich erstellt werden.

Die mittleren Salzkonzentrationen werden daher im folgenden Abschnitt getrennt behandelt.

Mittlere Salzkonzentrationen

Wie bereits ausführlich diskutiert, zeigen die Mischungen mit mittlerer Salzkonzentration (30:1 und 15:1) für beide PE-Systeme in diversen Untersuchungsmethoden Anzeichen von Mikrophasenseparation (genauer dargelegt in Kap. 1.1). Diese macht sich speziell in der dielektrischen Spektroskopie durch einen langsamen (τ_{slow}) und einen schnellen Prozess (τ_{fast}) bemerkbar [20, 22], die der Polymerdynamik in den salzreichen respektive den salzarmen Bereichen zugeschrieben werden. Der langsame Prozess liegt dabei auf der Zeitskala der Normalmode⁸ von reinem PPG [82], was in Arbeiten zu PE als ‚Zufall‘ bezeichnet wird [22]. In den konventionellen NMR-Festfeldmessungen wird ein monoexponentieller Magnetisierungsaufbau für T_1 beobachtet (vgl. Kap. 7.3.1), etwaige unterschiedliche Dynamik mittelt also auf der T_1 -Zeitskala. Lediglich in den NMR-Spektren konnten Hinweise auf strukturelle Heterogenitäten der Probe gefunden werden (vgl. Kap. 7.3.1 und [35]). Mittels FC-NMR ist $T_1(\omega)$ zugänglich, es kann eine zur BDS analoge Suszeptibilität errechnet werden. Ziel ist es daher, für die mittleren Salzkonzentrationen, die Mikrophasenseparation direkt in den frequenzabhängigen Messungen zu beobachten.

Dazu wurden ^1H -FC-Messungen an den 30:1- und 15:1-Mischungen der LiClO_4 - und LiTFSI -Systeme durchgeführt. Eine Auswahl der erhaltenen Suszeptibilitäten ist in Abb. 7.18 dargestellt. Die Suszeptibilitäten zeigen im Bereich des Maximums eine deutliche Verbreiterung gegenüber einem einzelnen Bewegungsprozess (siehe z. B. PPG-LiClO_4 15:1 bei 250 K). Im Falle der 15:1-Proben ist eine Doppelstruktur mit zwei Peaks erkennbar, die deutlich breiter als der zugängliche Frequenzbereich der FC-Suszeptibilitäten ist. Eine einfache Anpassung mit $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ und $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$, wie es für reines PPG und die 6:1-Mischungen möglich war, beschreibt die Daten also nicht. Es kann zudem keine Masterkurve erstellt werden, in der es einen Überlapp im gesamten Frequenzbereich gibt. Die beobachteten Prozesse weisen daher nicht die gleiche Temperaturabhängigkeit auf. Die Teilbilder in den Einzelabbildungen beinhalten jeweils eine erstellte Kurve, bei der die Suszeptibilitäten so skaliert wurden, dass ein möglichst großer Überlapp auf der Niederfrequenzseite entsteht. Als Referenztemperatur dient jeweils die höchste Temperatur, bei der beide Peaks im Frequenzfenster der FC-Messung liegen.

Es liegt nahe, dass die Ursache dieser Suszeptibilitätsform die eingangs erwähnte Separation in salzarme und salzreiche Bereiche ist, die jeweils eine unterschiedliche lokale Dynamik aufweisen. Trotz der zwei erkennbaren Prozesse sind die Magnetisierungskurven unabhängig von der Probe und dem Evolutionsfeld monoexponentiell. Die beobachteten verschiedenen dynamischen Bereiche mischen sich also auf der SGR-Zeitskala und sind in konventionellen Festfeldmessungen daher nicht ohne Weiteres aufzulösen. In FC-Messungen ist ein langsamer und ein schneller Prozess anhand der Suszeptibilitätsdarstellung sichtbar. Jedoch überlagern sich beide Prozesse in großen Teilen. Da die Erstellung einer Masterkurve wie in Kap 7.3.3 nicht möglich ist, können Anpassungen nur in einem eingeschränkten Frequenzbereich vorgenommen werden. Da die in Abb. 7.18 gezeigten Kurven den Shift der Niederfrequenzseite wiedergeben, bilden die resultierenden Schiebefaktoren die Dynamik des langsameren Pro-

⁸ Im Wesentlichen gibt diese die Zeitskala der Reorientierung des aufsummierten Dipolmoments entlang des Rückgrats eines Typ-A-Polymers an.

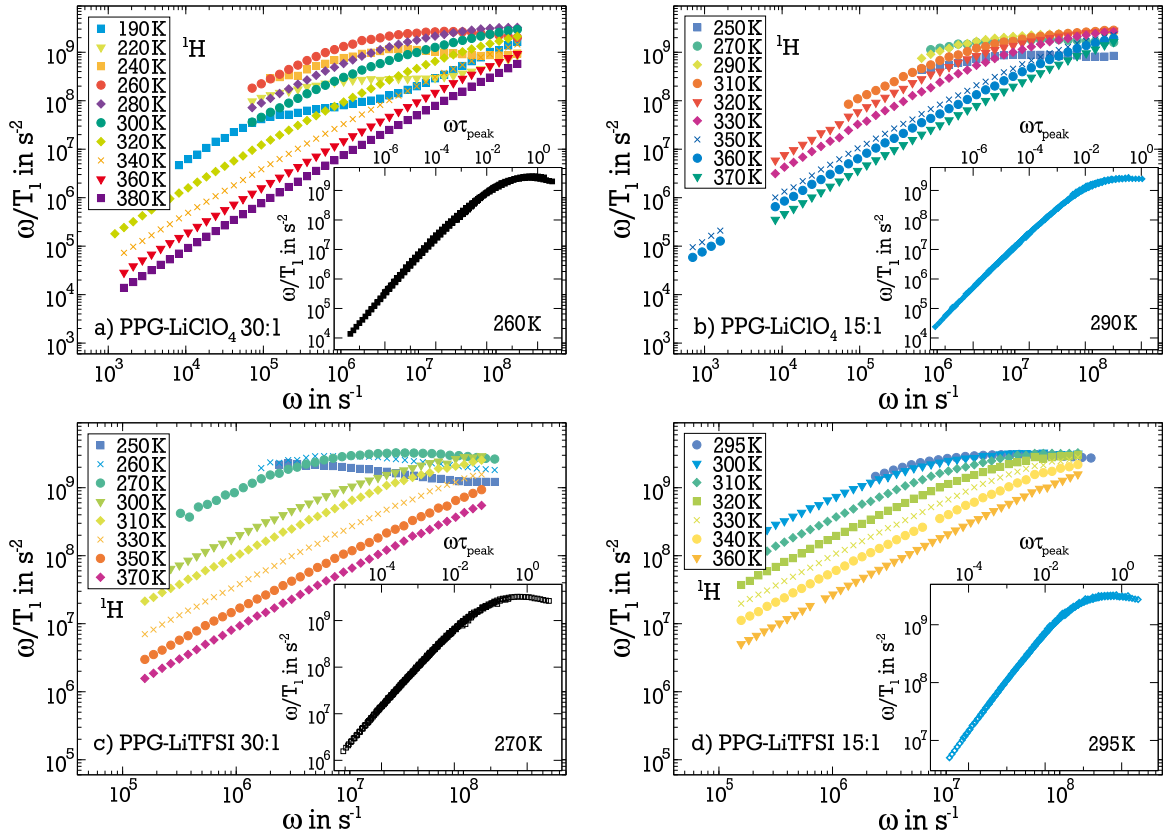


Abb. 7.18: Auswahl an Suszeptibilitäten der ^1H -FC-Messungen an PPG-LiClO₄, a) und b), sowie PPG-LiTFSI, c) und d), der 30:1 und 15:1 Konzentrationen. Das jeweilige Teilbild zeigt die entsprechenden Masterkurven, die Referenztemperaturen sind in den Graphiken angegeben.

zesses ab. Eine Referenzkorrelationszeit wird aus den direkten Anpassungen der Suszeptibilitäten ermittelt, die im Folgenden diskutiert werden.

Abbildung 7.19 a) zeigt für die 15:1-Mischung beider PE-Systeme die bimodale Struktur des Suszeptibilitätsmaximums bei 300 K. Deren Anpassung erfolgte mit zwei CD-Funktionen, die jeweils eine Verbreiterung auf der Niederfrequenzflanke einschließen, um die Rousedynamik zu berücksichtigen (vgl. Kap. 7.3.3). Um die Anzahl der freien Parameter der Anpassung zu reduzieren, wurden die Breitenparameter der CD-Funktionen auf die Werte des reinen PPG (schneller Prozess) und die der 6:1-Mischung (langsamer Prozess) festgesetzt. Entsprechend ist die Verbreiterung der Niederfrequenzflanke von Kap. 7.3.3 übernommen. Der Ansatz folgt der Anschauung, dass die Mikrophasenseparation der mittleren Salzkonzentrationen in salzarme (PPG-artige) und salzreiche (6:1-artige) Domänen erfolgt. Es wurde also ein binäres Modell salzfreier und gesättigter Phasen angenommen. Mit der Amplitude von $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ und der zugehörigen Korrelationszeit als freie Parameter konnten zufriedenstellende Anpassungen erreicht werden⁹. Die Bimodalität ist für die LiClO₄-Proben ausgeprägter als für die LiTFSI-Proben, die Suszeptibilitätsmaxima sind weiter voneinander getrennt. In Abb. 7.19 b)

⁹ Die Amplituden der Prozesse geben keine eindeutige Aussage über den Anteil der an der Bewegung beteiligten Polymersegmente, da sie nur aus dem gemittelten T_1 konstruiert sind. Das ist ein fundamentaler Unterschied zur dielektrischen Spektroskopie, in der die Höhe von $\chi''_{\text{BDS}}(\omega)$ proportional zur Anzahl der

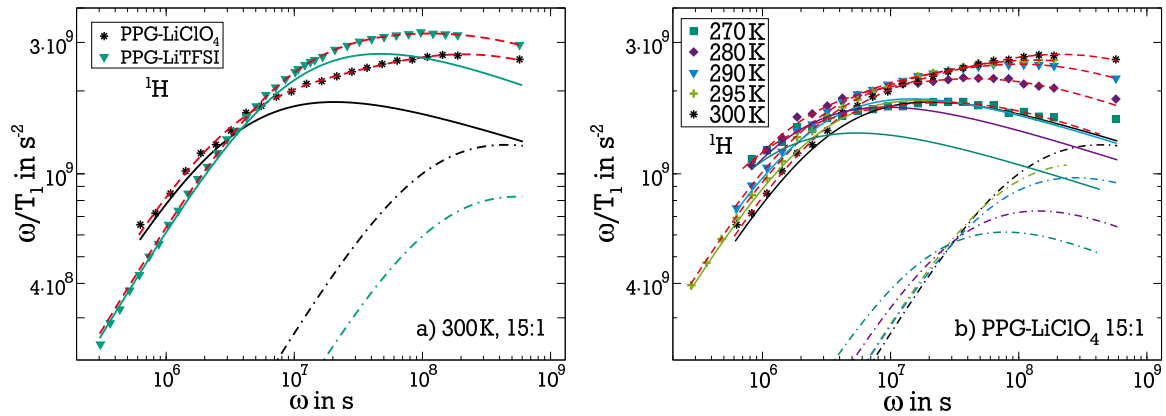


Abb. 7.19: a) ^1H -FC-Suszeptibilitäten der 15:1-Mischungen von PPG-LiClO_4 und PPG-LiTFSI bei 300 K. Die Daten sind mit einer Summe aus zwei Beiträgen angepasst (rote gestrichelte Linie). Diese sind jeweils Fits wie in Abb. 7.17 gezeigt. Dafür wurden die β_{CD} und die Form des Rouse-Beitrags des Fits als feste Parameter übernommen. Der Beitrag der schnellen Komponente (Strichpunktlinien) stammt aus Anpassungen an reines PPG, der der langsamen Komponente (durchgezogene Linien) von den 6:1-Mischungen. b) Gleiche Anpassungen wie in a), temperaturabhängig für die PPG-LiClO_4 15:1-Probe. Die abgesetzten Datenpunkte bei der höchsten Messfrequenz stammen von T_1 -Messungen im Festfeld bei 91,2 MHz.

sind daher weitere Anpassungen der PPG-LiClO_4 15:1-Probe für mehrere Temperaturen gezeigt. Im Rahmen des angenommenen Modells können Peak-Korrelationszeiten beider Prozesse bestimmt werden. Die betreffenden Korrelationszeiten sind in Abb. 7.20 nur für jeweils die Referenztemperaturen aufgeführt, bei denen beide Prozesse möglichst gut im experimentellen Frequenzfenster lagen. Anhand der Schiebefaktoren der Kurven aus Abb. 7.18 können weitere Zeitkonstanten für die Dynamik des langsamen Prozesses gewonnen werden, daher wird das langsamere der beiden τ aus der jeweiligen Anpassung als Referenz verwendet. Diese werden zusammen mit weiteren Daten in Abb. 7.20 diskutiert¹⁰.

Zusätzlich können, wie bereits in Kap. 5.5 an PPG demonstriert, die frequenzabhängigen T_1 -Minima analysiert werden. Für jede Messfrequenz werden die $T_1(T)$ dabei über $1000\text{ K}/T$ aufgetragen, man erhält folglich T_1 -Minima wie in Festfeldmessungen. Da die zwei Prozesse eine ähnliche Dynamik aufweisen, liegen ihre T_1 -Minima eng beieinander und überlagern sich. Die Temperatur wurde zudem in den FC-Messungen meist in 10 K-Schritten variiert, sodass nur ein einzelnes, breites Minimum für jedes Evolutionsfeld aufgelöst werden konnte. Die über $\omega\tau_{\text{peak}} = 0,616$ daraus bestimmten Korrelationszeiten ergeben also eine Art Mittelwert zwischen der schnellen und langsamen Komponente, sie sind ebenfalls in Abb. 7.20 aufgeführt. Die feldabhängigen $T_1(T)$ inklusive Parabelfits an die Minimumsregion der PPG-LiClO_4 30:1- und 15:1-Proben finden sich im Anhang A.2.

beteiligten Dipole und deren Polarisierbarkeit ist. Daher muss die Amplitude jeweils als freier Parameter übernommen werden und ist nicht mit der jeweiligen Salzkonzentration verknüpft.

¹⁰ In obiger Anpassung wird ein möglicher chemischer Austausch zwischen den Salzphasen vernachlässigt. Ist ein solcher Austausch schnell im Vergleich zur lokalen Dynamik, führt er zu Mittelungsprozessen in den beobachteten Suszeptibilitäten.

Zusammenfassend konnte die Mikrophasenseparation der 30:1- und 15:1-Mischungen direkt in den NMR-Suszeptibilitäten beobachtet werden und zeigt sich als Doppelstruktur in der Maximumsregion von $\chi''(\omega)$. Die zwei Bewegungsprozesse in den FC-Messungen überlagern sich in großen Teilen und führen zu sehr breiten $\chi''(\omega)$. Beide Suszeptibilitätsmaxima befinden sich nur in einem kleinen Temperaturfenster gleichzeitig im zugänglichen Frequenzbereich. Daher können die einzelnen Suszeptibilitäten nur unter Annahmen angepasst werden. Eine Masterkurve wie für die Mischungen mit hoher Salzkonzentration ist nicht für beide Prozesse gleichzeitig erstellbar. Daher wurde die Temperaturabhängigkeit des langsamen Prozesses über eine Skalierung der FC-Daten auf die Niederfrequenzflanken von Referenzsuszeptibilitäten abgebildet.

In Abb. 7.20 sind alle ermittelten Korrelationszeiten der ^1H -NMR-Experimente anhand von PPG- LiClO_4 gezeigt. Zu diesem System existieren ^2H -STE-Messungen von T. Thorbrügge und M. Vogel, die an einem volldeutertem PPG_D für gleiche Salzkonzentrationen durchgeführt wurden [36]. Es besaß ein Molekulargewicht von $M_w = 6510 \text{ g/mol}$, und damit eine vergleichbare Kettenlänge von ca. 100 Wiederholeinheiten. Die STE-Zerfälle wurden mit einer KWW-Funktion angepasst und liefern τ_{KWW} in einem Bereich von ca. 10^{-4} bis 10 Sekunden. Die STE-Daten erweitern den zugänglichen Zeitbereich der NMR-Messungen deutlich und

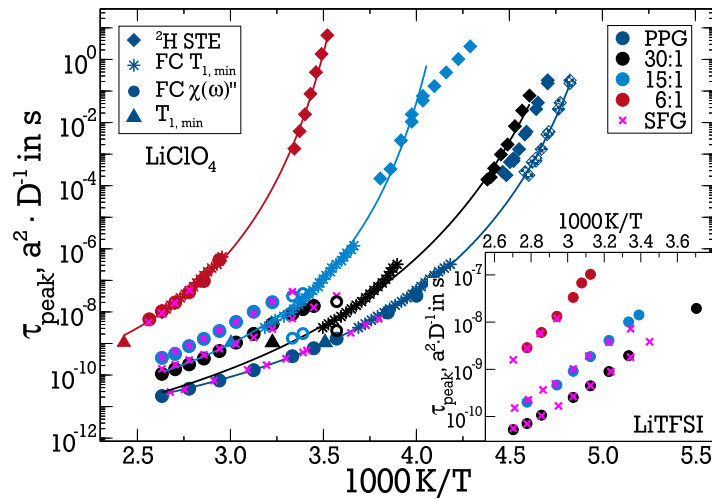


Abb. 7.20: Korrelationszeiten aus ^1H -NMR-Experimenten an reinem PPG, PPG- LiClO_4 (Hauptbild) und PPG- LiTFSI (Teilbild). Zusätzlich sind ^2H -STE-Daten (Diamanten) aus [36] für PPG_D und PPG_D- LiClO_4 -Systeme gezeigt, die gekachelten Diamanten des reinen PPG sind mit T_g reskaliert (siehe Text). Die ^1H -FC-Daten des Hauptbildes beinhalten Korrelationszeiten aus Masterkurven (ausgefüllte Kreise), feldabhängigen T_1 -Minima (Sterne), direkten Anpassungen der Referenzsuszeptibilitäten (offene Kreise) und inversen, mit einem Faktor a^2 skalierten ^1H -Selbstdiffusionskoeffizienten (pinke Kreuze). Zusätzlich sind die T_1 -Minima der Festfeldmessungen gezeigt (Dreiecke). Die Linien sind VFT-Funktionen, angepasst an die T_1 -Minima und STE-Daten (30:1- und 15:1-Mischung), für die 6:1 Mischung und das reine Polymer sind alle ^1H -Daten einbezogen. Im Teilbildes sind τ_{peak} aus den Masterkurven und inverse ^1H -Diffusionskoeffizienten der LiTFSI -Systeme dargestellt.

sind umgerechnet in Peak-Korrelationszeiten Abb. 7.20 hinzugefügt (Diamanten). Dazu wurden die Ergebnisse der STE-Messung an reinem PPG_D von $T_g = 203 \pm 2$ K auf ein T_g von 198 K umskaliert (ausgefüllte zu gekachelten blauen Diamanten in der Abb. 7.20). Damit entsprechen sie dem Temperaturverlauf der Korrelationszeiten aus [20], die bereits in Abb. 5.24 mit den Daten aus der vorliegenden Arbeit verglichen wurden. Eine analoge Umskalierung der Daten aus [20] zum höheren T_g wurde schon in [36] zur besseren Vergleichbarkeit vorgenommen¹¹. Korrelationszeiten des PPG-LiTFSI-Systems sind als Teilbild in Abb. 7.20 gezeigt, hier fehlen Vergleichsdaten aus der Literatur.

Zusätzlich zu den ¹H-FC-Zeitkonstanten der langsamen Polymerkomponente aus den ermittelten Schiebefaktoren sind die entsprechenden Referenzkorrelationszeiten aus der direkten Anpassung der Suszeptibilitäten gezeigt. Außerdem sind Korrelationszeiten aus feldabhängigen T_1 -Minima und aus Festfeldmessungen hinzugefügt. Ergebnisse aus Messungen der langreichweitigen Dynamik werden mit Hilfe von inversen Selbstdiffusionskoeffizienten einbezogen, die mit einem Faktor a^2 auf die Korrelationszeiten aus den FC-Schiebefaktoren skaliert wurden. Der verwendete Faktor unterscheidet sich für jede der Proben.

Das reine PPG und die 6:1-Konzentrationen sind nach Kap. 7.3.3 homogene Mischungen, deren temperaturabhängige ¹H-Korrelationszeiten aller NMR-Experimente jeweils einem VFT-Verhalten folgen. Dessen Extrapolation schließt die ²H-STE-Daten sehr gut mit ein. Damit ist für diese Systeme durch eine Kombination von NMR-Methoden ein Zeitbereich von ca. 11 Größenordnungen der lokalen Dynamik zugänglich. Diese verlangsamt sehr stark unter Salzzugabe, bspw. liegen zwischen den Korrelationszeiten von PPG und PPG-LiClO₄ 6:1 bei Raumtemperatur etwa 7 Größenordnungen. Die Verlangsamung ist für die PPG-LiTFSI-Proben weniger stark ausgeprägt, im Einklang mit dem Verhalten der Diffusionskoeffizienten in Abb. 7.2. Damit kann die unterschiedliche Stärke der Bimodalität in Abb. 7.19 a) auf die unterschiedlich starke Verlangsamung der salzreichen Phasen beider Systeme zurückgeführt werden.

Die inversen Polymerdiffusionskoeffizienten spiegeln die Temperaturabhängigkeit der lokalen Polymerdynamik für alle untersuchten Mischungen wider. Die Translation und lokale Reorientierung des Polymers sind in diesem Sinne im untersuchten Temperaturbereich gekoppelt. Die Größe der Verschiebung a wird für das Polymer nicht näher analysiert¹². Im Falle der Mischungen mit mittlerer Salzkonzentration zeigen die inversen Diffusionskoeffizienten eine gute Übereinstimmung mit den Korrelationszeiten aus den FC-Schiebefaktoren. Die Diffusion des Polymers koppelt also an die langsame Polymerkomponente, die salzreichen Phasen dominieren daher die langreichweitige Dynamik.

Die Korrelationszeiten aus feldabhängigen T_1 -Minima werden für die PPG-LiClO₄ 30:1- und 15:1-Proben von den direkt aus Anpassung der Suszeptibilitäten gewonnenen Korrelationszeiten eingeschlossen, sie zeigen also wie vermutet eine gemittelte Dynamik aus beiden Salzphasen. Die Korrelationszeiten aus den Schiebefaktoren sind stets langsamer als die der gemittelten Dynamik, wie für den abgebildeten langsamen Prozess erwartet. Sie zeigen jedoch eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Da in den zugehörigen ²H-STE-Daten kein bimodaler, sondern ein stark gestreckter Abfall der Korrelationsfunktionen gemessen und

¹¹ Für die mittleren und hohen Salzkonzentrationen war diese Umskalierung nicht möglich. Hier liegen sehr breite Glasübergänge von mehreren 10 K oder sogar zwei Glasübergangstemperaturen in einer Mischung vor [19, 22], resultierende T_g einer einzelnen Mischung in verschiedenen Literaturquellen unterscheiden sich stark.

¹² Zwischen der Segmentbewegung und Schwerpunktsdiffusion der gesamten Polymerkette kann nicht von einem Sprungprozess im Sinne von Gl. (4.76) gesprochen werden.

ausgewertet wurde [36], bilden die entsprechenden Korrelationszeiten wahrscheinlich, wie die ^1H - T_1 -Minima, eine mittlere Dynamik ab. Folglich können beide Datensätze der jeweiligen Mischungen mit einer gemeinsamen VFT-Funktion angepasst werden, die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit und [36] sind konsistent. Insgesamt kann die lokale Polymerdynamik mit einer Kombination von NMR-Experimenten in einem weiten Temperaturbereich beschrieben werden, lang- und kurzreichweitige Dynamik sind für alle Mischungen gekoppelt. Dabei ergeben insbesondere die Auswertungen der Proben mit prominenter Mikrophasenseparation ein komplexes Bild der Dynamik der verschiedenen Polymerrelaxationen ab.

Um die vorhandenen Ergebnisse weiter einzuordnen, werden sie mit BDS-Literaturdaten verglichen [20, 22]. In den betreffenden Veröffentlichungen beobachten die Autoren ebenfalls zwei Prozesse, die langsamer (τ_{slow}) und schneller Segmentbewegung (τ_{fast}) salzärmer und salzreicher Phasen im PE zugeschrieben werden. Als Vergleich beider Methoden sind ^1H -FC-Daten und eine BDS-Suszeptibilitäten aus [20] für PPG-LiClO₄ 30:1 bei 280 K, respektive 273,5 K, in Abb. 7.21 a) gegenübergestellt. Der Vergleich von $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$ offen-

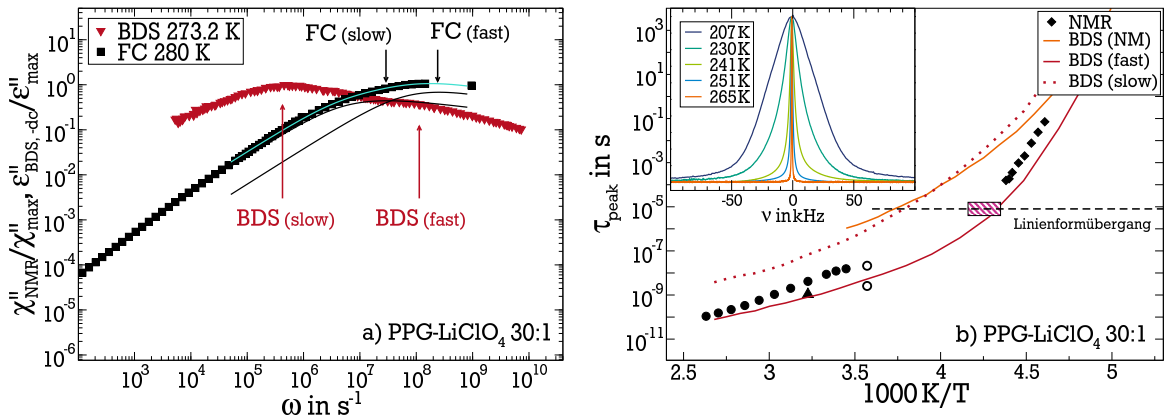


Abb. 7.21: a) Vergleich einer ^1H -FC-Suszeptibilität bei 280 K (schwarz) und $\epsilon''(\omega)$ aus dielektrischer Spektroskopie bei 273,2 K (rot) [20] von PPG-LiClO₄ 30:1. Die türkise Linie ist eine Anpassung an die Maximumsregion nach dem Verfahren von Abb. 7.19, die Teilprozesse sind als schwarze Linien eingefügt. Die Peakpositionen des langsamen und schnellen Prozesses sind für beide Methoden mit Pfeilen markiert. Der abgesetzte Punkt bei hohen Frequenzen der ^1H -Daten stammt aus T_1 -Messungen im Festfeld bei 91,2 MHz. b) Vergleich der temperaturabhängigen Korrelationszeiten aus [20] und den Korrelationszeiten aus Abb. 7.20 der PPG-LiClO₄ 30:1-Probe. Die orangene Linie ist die Normalmode von PPG mit $M_w = 5300$ g/mol aus [82]. Die gestrichelte Linie gibt die erwartete Korrelationszeit des Linienformübergangs an. Das Teilbild zeigt ^1H -NMR-Spektren der 30:1-Probe. Der resultierende Temperaturbereich des Linienformübergangs ist durch einen rosa Kasten im Hauptbild markiert.

bart eine deutliche Diskrepanz der beobachteten spektralen Form. Der in $\epsilon''(\omega)$ sichtbare langsame Prozess ist bezüglich des FC-Prozesses deutlich zu kleinen Frequenzen verschoben. Das Verlustspektrum ist von der Gleichstromleitfähigkeit bereinigt, diese überlagert zu großen Teilen die dargestellten Suszeptibilitätsmaxima. Fraglich ist, warum die zwei Methoden anscheinend so unterschiedliche Dynamiken der Probe zeigen. In [20] und [22] wird der

langsame Prozess explizit einer langsamen Segmentdynamik des Polymers zugeordnet. Unter Berücksichtigung der Amplitude des Prozesses muss also ein großer Anteil des Polymers von Salz komplexiert und entsprechend verlangsamt sein. Es ist nicht ersichtlich, warum diese langsame Dynamik keine Signatur in den ^1H -FC-Messungen zeigen sollte, die gerade für langsame Polymerdynamik geeignet sind [97, 158].

Unterschiede in der Probenpräparation können nicht ausgeschlossen werden, allerdings stimmen die Korrelationszeiten aus FC und BDS für das reine PPG noch überein (vgl. Abb. 5.24). Weiterhin sind die Unterschiede in beiden Methoden derart ausgeprägt, dass sie nicht durch leichte verschiedene Salzkonzentration erklärt werden können. Zwei weitere Szenarien liefern eine mögliche Erklärung für den Befund:

- Aufgrund der Breite der Prozesse verhindert ein eingeschränkter Messbereich in der FC-NMR die Erfassung des langsamen Prozesses. Langsame Komponenten werden auch bei niedrigen Frequenzen nicht vollständig erfasst und $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ bildet im Mittel eine zu schnelle Dynamik ab. Auch kann T_1 der Polymersegmente durch Prozesse wie Spindiffusion ausgemittelt werden.
- Der in dielektrischer Spektroskopie beobachtete Prozess ist keine langsame Polymersegmentbewegung, sondern entsteht aufgrund von Polarisierungseffekten in der Probe. Das kann beispielsweise durch salzarme und salzreiche Domänen mit Polarisationsunterschieden, die auf mesoskopischer Skala mischen, geschehen. Auffallend ist die Ähnlichkeit zur Normalmode des reinen PPG (siehe Abb. 7.21 b)), also der Reorientierung der gesamten Polymerkette. Solche Effekte sind in der NMR nicht sichtbar.

Aufgrund des komplexen Bildes der lokalen Dynamik der Mischungen mit Mikrophasenseparation in den FC-Suszeptibilitäten werden zusätzlich gemessene ^1H -NMR-Spektren von PPG-LiClO₄ 30:1 in die Analyse mit einbezogen. Zusammen mit dem Vergleich der Temperaturabhängigkeit des langsamen Prozesses in BDS und NMR liefern sie Argumente für den Grund der diskutierten Unterschiede. Dazu sind in Abb. 7.21 b) die jeweiligen Korrelationszeiten aus den durchgeführten FC-, ^2H -STE- [36] und BDS-Messungen [20] gegenübergestellt. Die gestrichelte Linie im Bild verdeutlicht die Zeitskala des Linienformübergangs $\tau \approx 1/C_{\text{DD}} \cong 8 \mu\text{s}$, die sich aus der Kopplungskonstante $C_{\text{DD}} \cong 20 \text{ kHz}$ ergibt (vgl. Kap. 7.3.3).

Der langsame Prozess der BDS überschreitet bei ca. 265 K die Zeitkonstante des Linienformübergangs der ^1H -NMR-Spektren. Folgt man der Interpretation von Fan et al. und Furukawa et al. [20, 22], muss ab dieser Temperatur ein signifikanter Anteil des Polymers ($\sim 50\%$) einen statischen Beitrag zu den ^1H -NMR-Spektren liefern (siehe Kap. 4.7). Diese sind jedoch bei 265 K schmal, also bewegungsgemittelt (siehe Teilbild der Abb. 7.21). Erst zwischen 240 K und 230 K liefern sie einen entsprechend breiten Anteil am Spektrum (rosa markierter Bereich). Dieser Übergangsbereich ist in Einklang mit Ergebnissen der FC-Experimente, wenn zwischen den Korrelationszeiten des langsamen Prozesses (Masterkurve) und den ^2H -STE-Daten interpoliert wird. Da die ^1H -Spektren Dynamik auf der Zeitskala der inversen Kopplungskonstante abbilden, kann hier eine Mittelung der Dynamiken in der SGR-Zeitskala das Ergebnis nicht beeinflussen.

Zusätzlich zeigen die ^2H -STE-Experimente in [36] keinen bimodalen Abfall der Rotationskorrelationsfunktion der Polymersegmente. Bei einer Trennung der Bewegungszeitskalen wie von der BDS beobachtet (ca. 3 Größenordnungen) wäre das jedoch zu erwarten. Somit zeigt keines der drei unabhängigen NMR-Experimente die weite Aufspaltung der Zeits-

kalen der Segmentrelaxation, wie sie in [20, 22] angenommen wird. Die Ergebnisse der NMR-Messungen sind in sich konsistent und haben aufgrund ihrer Isotopensensitivität den Vorteil, zweifelsfrei die Dynamik des Polymers abzubilden. In den dielektrischen Messungen könnte ein Polarisierungseffekt (z.B. ein Maxwell-Wagner-Prozess, [216]) zwischen den unterschiedlich stark geladenen Mikrophasen (salzarm, salzreich) die Ursache für den langsamen Prozess sein. Dies wird durch die zeitliche Nähe zur Normalmode, der Zeitskala der Reorientierung einer ganzen Polymerkette und damit evtl. dem Zerfall solcher Mikrophasen, unterstützt (gelbe Linie in der Abb. 7.21 b)). Dass die Mikrophasen in diesen PE-Systemen mit der Reorientierung der Polymerketten fluktuieren ist plausibel, da die vorgeschlagene Größe der Heterogenitäten in PPG-LiClO₄ lediglich 10 Å beträgt [21]. Damit wäre eine Polymerkette im Mittel Teil mehrerer verschiedener Mikrophasen, die folglich mit der Kettenreorientierung fluktuieren könnten. Des Weiteren werden in einer Veröffentlichung von Fan et al. anhand von τ_{slow} und τ_{fast} für PPG-LiClO₄ 30:1 zwei Glasübergangstemperaturen bei $\tau = 100$ s definiert [22]. Von diesen hat jedoch nur die schnelle Komponente eine Signatur in den dort ebenfalls durchgeführten kalorimetrischen Messungen. Eine Zuordnung des Verlustpeaks von τ_{slow} zu langsamer Segmentbewegung kann nach den gewonnenen Erkenntnissen der NMR-Messungen als unwahrscheinlich betrachtet werden.

Zusammenfassend kann durch verschiedene ¹H-NMR-Methoden die lokale Dynamik des Polymers charakterisiert und mit der langreichweitigen Dynamik verglichen werden. Beide sind im untersuchten Temperaturbereich für alle vermessenen PE gekoppelt. Sowohl in NMR-Spektren als auch in FC-Messungen zeigt sich direkt die Heterogenität der mittleren Salzkonzentrationen auf mikroskopischer Skala, die dem Bild von Mikrophasenseparation vorangegangener Literaturarbeiten entspricht. Dabei sind frequenzabhängige T_1 -Messungen gegenüber den konventionellen Festfeldmessungen im Vorteil. Auf der T_1 -Zeitskala mitteln die dynamischen Effekte der Separation in salzarme und salzreiche Phasen aus, der Magnetisierungsaufbau bei festem Feld ist monoexponentiell. Die FC-Messungen hingegen zeigen deutlich zwei Bewegungsprozesse anstelle des homogenen CD-Verhaltens des reinen PPGs und der 6:1-Systeme. Letztere weisen zwar eine breite Verteilung von Korrelationszeiten auf, aber keine getrennten Bewegungsprozesse. Das vereinfacht die Interpretation der entsprechenden Relaxationsdaten und die lokale Dynamik kann über 11 Größenordnungen in der Zeit charakterisiert werden. Das Bilden von Masterkurven erlaubt nach Reskalierung auf τ_{peak} eine Charakterisierung der Rouse-Dynamik der Polymerketten, die nahezu unbeeinflusst unter Zugabe von Lithiumsalz ist. Für die mittleren Salzkonzentrationen ergibt sich ein komplexes Bild der lokalen Dynamik, der Einfluss der Mikrophasenseparation zeigt sich in stark heterogener Dynamik. Beispielsweise werden bimodale Suszeptibilitäten der Segmentrelaxation im Frequenzfenster der FC-Messungen gefunden. Zudem treten für diese Systeme deutliche Diskrepanzen der NMR-Auswertungen zu Ergebnissen von BDS-Analysen auf [20, 22]. Verschiedenen NMR-Messungen zeigen nicht die starke Separation der Polymerdynamik, die aus den BDS-Daten gefolgert wird.

Die lokale Dynamik der Lithiumionen und deren Kopplung an das Polymer, welche die Diffusionsanalysen nahelegen, wird in folgenden Abschnitten näher betrachtet.

7.4 Kurz- und langreichweitige Ionendynamik

Neben ^7Li -SGR und ^7Li -Spektren im Festfeld wurde die lokale Dynamik der Lithiumionen durch stimulierte Echos mit Spin-Alignment-Pulsfolge untersucht. Dabei wird direkt die Korrelationsfunktion $C_2^{ss}(t_m)$ gemessen, vgl. Kap. 4.6. Es werden die ^7Li -Quadrupolfrequenzen vor und nach einer Mischzeit korreliert. Durch Bewegung der Ionen in der Polymermatrix ändert sich der anliegende EFG und damit dekorreliert die jeweilige Quadrupolfrequenz zeitabhängig. Die Besonderheit im vorliegenden weichen Polymersystem ist die Eigenbewegung der Polymermatrix. Folglich verändern sich die Quadrupolfrequenzen des Lithiumions auch, wenn es ortsfest bleibt und sich das umgebende Polymer umorientiert [36]. Die STE-Daten in den vorliegenden Systemen müssen aus diesem Grund mit Vorsicht interpretiert werden. Die entsprechenden Korrelationszeiten werden daher auch an einem Beispiel mit denen von ^2H -STE-Daten der Polymerreorientierung aus [36] verglichen.

Stimulierte-Echo-Messungen erlauben einen Zugriff auf die der Ionendynamik zugrundeliegende Korrelationsfunktion in einem Zeitbereich von ca. 10^{-5} s - 10^1 s und liefern Korrelationszeiten langsamer lokaler Dynamik zwischen 10^{-4} s und 10 s .

Alle gemessenen Echoabfälle können mit Gl. (4.61) angepasst werden. Spindiffusion wird mit festen Parametern im Fit berücksichtigt, die aus Tieftemperaturmessungen stammen [122]. Alle ^7Li -STE wurden mit einer festen Evolutionszeit von $20\text{ }\mu\text{s}$ aufgenommen. Abbildung 7.22 zeigt anhand der PPG-LiTFSI 30:1 und der PPG-LiClO₄ 6:1-Proben Beispiele für STE-Abfälle mit entsprechender Anpassung. Mit steigender Temperatur schiebt der Echo-

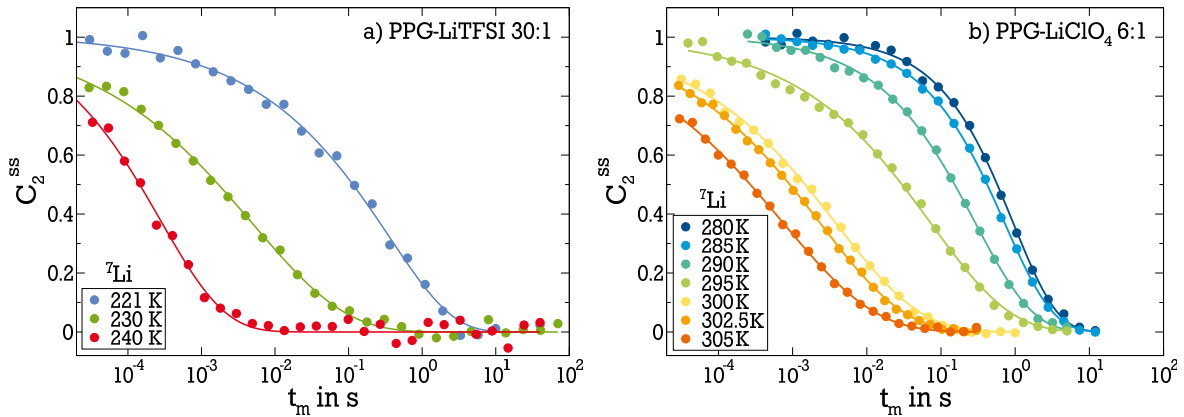


Abb. 7.22: ^7Li -STE-Abfälle für a) PPG-LiTFSI 30:1 und b) PPG-LiClO₄ 6:1. Die Linien sind Anpassungen nach Gl. (4.61).

abfall zu kürzeren Zeiten, die lokale Dynamik wird schneller. Der Abfall erfolgt gestreckt exponentiell und ist für keines der PE bimodal. Es lassen sich daher keine Lithiumspezies in salzreichen und -armen Phasen mit den STE-Messungen auflösen. Die KWW-Fits liefern Streckungsparameter $\beta_{\text{KWW}} = 0,3 - 0,5$ für die 30:1 und $\beta_{\text{KWW}} = 0,35 - 0,7$ für die 6:1 Probe. Es werden also weit gestreckte Korrelationsfunktionen beobachtet, die auf eine breite Verteilung von Korrelationszeiten hindeuten. Insbesondere die Anpassung der PPG-LiClO₄ 15:1 Mischung ergab einen sehr kleinen KWW-Streckungsparameter von $\beta_{\text{KWW}} = 0,22$ und entsprechend eine sehr breite Verteilung von Korrelationszeiten $G(\ln(\tau))$. Ähnliche Resultate für ^7Li -STE an PPG-LiClO₄ wurden bereits in [36] und [201] beobachtet. Der zugängliche

Temperaturbereich für ^7Li -STE-Messungen in diesen PE-Systemen beträgt ca. 20 K^{13} . Alle ermittelten Korrelationszeiten der STE-Messungen werden später in Abb. 7.24 gesammelt diskutiert.

Weiterhin war es möglich, die PPG-LiTFSI 6:1-Systeme mit ^7Li -FC zu untersuchen. Solche Messungen sind aufgrund des geringen Signals der Proben mit einem sehr hohen Zeitaufwand verbunden. Vorbereitung der Messungen durch Optimierung des Spektrometers und des Probenkopfes auf die ^7Li -Resonanzfrequenz und die hohe Anzahl an nötigen Akkumulationen nehmen mehrere Wochen in Anspruch. Sie konnten deshalb nur für eine der PE-Proben durchgeführt werden. Es ergeben sich Suszeptibilitäten in einem Temperaturbereich von 290 K bis 380 K, die in Abb. 7.23 a) zu sehen sind. Die gezeigten Suszeptibilitä-

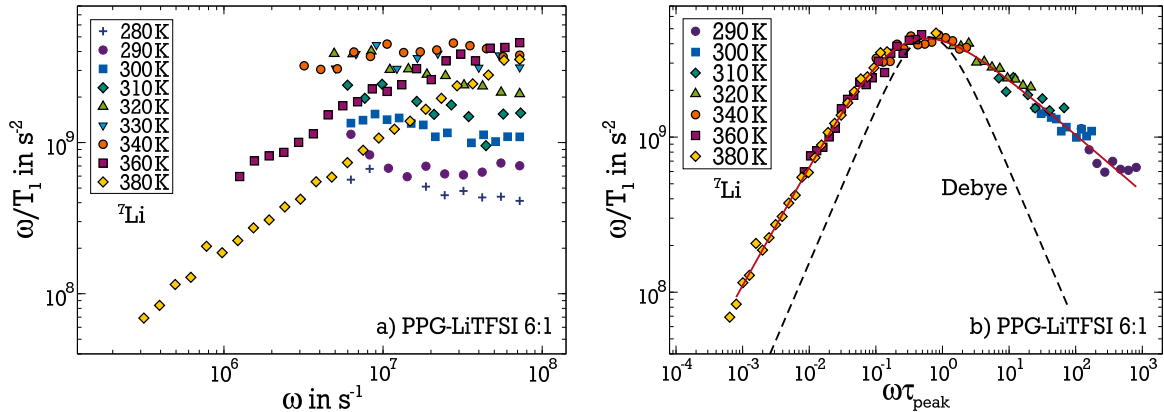


Abb. 7.23: a) ^7Li -FC-Suszeptibilitäten der PPG-LiTFSI-Probe. b) Zugehörige Masterkurve der ^7Li -FC-Daten. Die gestrichelte schwarze Linie stellt eine Debye-Suszeptibilität dar, die rote Linie entspricht der Anpassung einer Summe von $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ und $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ (vgl. Kap. 7.3.3).

ten lassen sich zu einer Masterkurve schieben, Abb. 7.23 b). Es zeigt sich ein auf Nieder- und Hochfrequenzflanke verbreiteter Bewegungsprozess. Zum Vergleich ist zusätzlich eine Debye-Suszeptibilität (schwarze gestrichelte Linie) abgebildet. Die rote Linie ist eine Anpassung aus einer Summe von lokaler Dynamik ($\chi''_{\text{rot}}(\omega)$) und Polymerdynamik ($\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$). Die Gründe dafür folgen anhand eines Vergleichs von ^7Li -FC- und ^1H -FC-Daten im nächsten Abschnitt. Das Auslesen des Suszeptibilitätsmaximums und die Schiebefaktoren ergeben Korrelationszeiten der lokalen ^7Li -Dynamik im Zeitbereich von 10^{-9} bis 10^{-5} s. Abbildung 7.24 vereint Korrelationszeiten aus STE-, FC- und SGR-Messungen, sowie inverse und auf die Korrelationszeiten skalierte Diffusionskoeffizienten der ^7Li -SFG-Experimente. Alle untersuchten PE zeigen einen VFT-Verlauf der lokalen ^7Li -Dynamik. Die Anpassung der VFT-Funktionen erfolgte jeweils an alle Datenpunkte, inklusive der inversen Diffusionskoeffizienten. Die Temperaturabhängigkeit der langreichweitigen und lokalen Dynamik lässt sich gemeinsam parametrisieren. Auch für die Lithiumionen existiert, analog zu den Polymermessungen, eine Kopplung von Diffusion und lokaler Dynamik. Alle Diffusionskoeffizienten sind unter Annahme einer festen (mittleren) Sprunglänge a der Lithiumionen auf die Höhe der SGR-Daten skaliert, siehe Gl. (4.76). Die Sprunglängen sind in Tab. 7.3 für alle Konzentrationen aufgeführt. Sie sinken im Wesentlichen für beide PE-Systeme mit höherer

¹³ In Festkörperelektrolyten ist der betreffende Bereich aufgrund der Arrhenius-förmigen Temperaturabhängigkeit der Lithiumdynamik in der Regel deutlich größer [197, 217, 218].

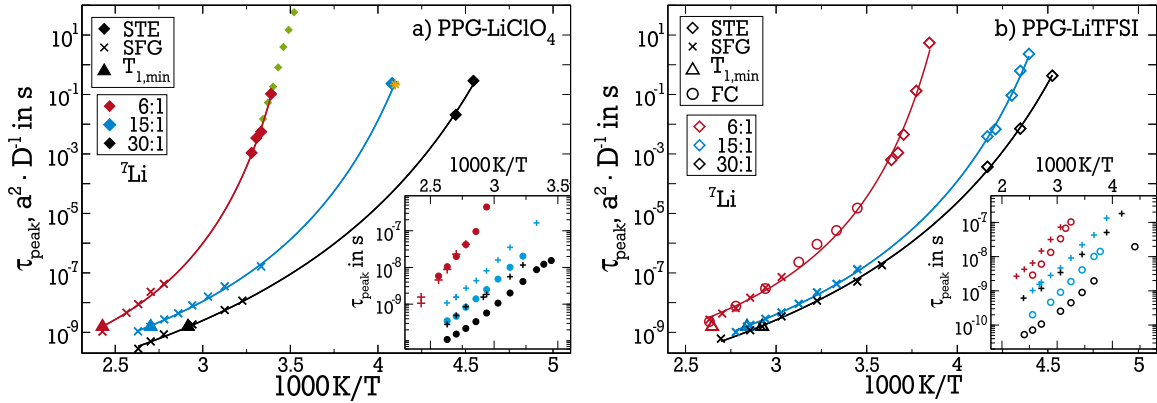


Abb. 7.24: Vergleich von lokaler und langreichweitiger Dynamik aus ^7Li -Messungen. Gezeigt sind Korrelationszeiten aus SA-STE-Messungen (Diamanten), T_1 -Minima der SFG-Messungen (Dreiecke) und inverse, mit einer Sprunglänge a skalierte Diffusionskoeffizienten (Kreuze) für a) PPG- LiClO_4 und b) PPG- LiTFSI . Die jeweiligen Sprunglängen finden sich in Tab. 7.3. Bild a) enthält einen ^7Li -STE-Literaturwert für PPG- LiClO_4 15:1 (gelber Stern) und ^2H -STE-Daten der Polymerreorientierung der 6:1 Konzentration aus [36] (grüne Diamanten). Bild b) enthält zusätzlich die Korrelationszeiten aus ^7Li -FC-Masterkurven von PPG- LiTFSI 6:1. Die Linien sind VFT-Fits an alle Datenpunkte. Die Teilbilder vergleichen die lokale Polymerdynamik aus den ^1H -FC-Messungen (Kreise) mit den korrespondierenden ^7Li -Daten des Hauptbildes (Pluszeichen).

Salzkonzentration, eine Ausnahme bildet die PPG- LiClO_4 15:1-Mischung. Diese Systematik spiegelt die starke Verlangsamung der Lithiumdynamik der 6:1-Mischungen wider, die Ionen sind deutlich unmobiler als die der Mischungen mit mittlerer Salzkonzentration. Eine

System	$a_{30:1}/\text{\AA}$	$a_{15:1}/\text{\AA}$	$a_{6:1}/\text{\AA}$
LiClO_4	1,38	1,60	0,96
LiTFSI	1,43	1,12	0,94

Tab. 7.3: Sprunglängen nach Gl. (4.76) aus der Skalierung der inversen Diffusionskoeffizienten in Abb. 7.24 auf die SGR-Zeitkonstanten.

weitere quantitative Interpretation von Sprunglängen in den vorliegenden Systemen wird nicht durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Mittelungen der Dynamik (Ratenmittel für die Diffusionskoeffizienten, Zeitmittel für die Korrelationszeiten) kann es bei den vorliegenden breiten dynamischen Verteilungen zu großen Unterschieden der Werte kommen, die den Skalierungsfaktor a dominieren [138].

Die Korrelationszeiten der SA-STE-Messungen liegen jeweils in einem engen Temperaturbereich, bedingt durch das VFT-Verhalten der Temperaturabhängigkeit. Für die PPG- LiClO_4 15:1-Mischung ist der Korrelationsabfall von $C_2^{ss}(t_m)$ so breit ($\beta_{\text{KWW}} = 0,22$), dass die lokale Dynamik nur für 245 K im experimentellen Zeitfenster lag und eine Korrelationszeit ermittelt werden konnte. Ein ähnliches Verhalten der ^7Li -STE wurde in [36] für das gleiche System

beobachtet, die entsprechende Korrelationszeit ist in Abb. 7.24 a) enthalten und stimmt gut mit den gezeigten Daten überein. Im Vergleich zu den Arbeiten in [36] erweitern die ^7Li -Diffusions- und SGR-Messungen den Temperaturbereich hin zu kurzen Korrelationszeiten und zeigen damit deutlich die VFT-Abhängigkeit der Dynamik. Es muss jedoch ein weiterer Temperaturbereich interpoliert werden. Dieser wird durch die in Abb. 7.24 b) gezeigten FC-Daten von PPG-LiTFSI 6:1 zu großen Teilen überbrückt. Eine Kombination der verschiedenen NMR-Methoden ermöglicht eine Charakterisierung der lokalen Dynamik über etwa 10 Größenordnungen in der Zeit. Die Teilbilder vergleichen direkt die lokale ^1H -Dynamik aus den FC-Messungen (Kreise) mit den Sprungzeiten aus ^7Li -Messungen (Pluszeichen). Die Dynamik der Lithiumionen ist jeweils langsamer als die lokale Segmentbewegung.

In Abb. 7.24 a) sind für die PPG-LiClO₄ 6:1 Probe zusätzlich ^2H -STE-Daten der Polymerreorientierung aus [36] gezeigt (grüne Diamanten). Die in τ_{peak} umgerechneten Korrelationszeiten stimmen überein, was in der starken Kopplung zwischen Polymer und Ion begründet sein kann. Allerdings kann hier auch die Bewegung des Polymers die Änderungen der Quadrupolfrequenzen der Lithiumionen durch den resultierenden Wechsel der chemischen Umgebungen dominieren. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die ^7Li -STE-Messungen lediglich die Dynamik des Polymers widerspiegeln [36]. Deren Übereinstimmung mit den inversen Diffusionskoeffizienten der Lithiumionen gibt jedoch einen starken Hinweis darauf, dass die lokale Lithiumdynamik betrachtet wird.

Aus den VFT-Fits lassen sich Fragilitäten m berechnen, die die Steigung der Temperaturabhängigkeit am Glasübergang angibt, der hier für die Temperatur definiert ist, bei der $\tau(T) = 100\text{ s}$ gilt. Es zeigt sich, dass die Fragilität für beide PE-Systeme bei Erhöhung der Salzkonzentration ansteigt.

Entsprechend den Ergebnissen zur Polymerdynamik zeigt auch die Lithiumionendynamik für alle PE die gleiche Temperaturabhängigkeit von Selbstdiffusion und lokaler Dynamik. Beide

Probe	$\tau_{\infty} / \text{ps}$	B / K	$T_{\text{VFT}} / \text{K}$	m	T_g / K
LiClO ₄ 30:1	0,23	1585	162,6	65,3	209
LiClO ₄ 15:1	1,82	1165	199,4	88,1	236
LiClO ₄ 6:1	0,18	1094	250,6	129,4	283
LiTFSI 30:1	0,44	1424	169,5	70,9	213
LiTFSI 15:1	1,55	1156	186,1	84,5	222
LiTFSI 6:1	8,0	930	225,0	108,7	256

Tab. 7.4: Parameter der VFT-Fits aus Abb. 7.24 und daraus errechnete Fragilitäten m nach Gl. (2.2) sowie das entsprechende T_g aus der Extrapolation der VFT-Fits.

können sehr gut mit einer gemeinsamen VFT-Funktion beschrieben werden, die konsistent mit vorangegangenen ^2H - und ^7Li -STE-Messungen sind [36]. Die lokale Dynamik kann über STE-Messungen bei langen Zeiten analysiert werden, die betreffenden Korrelationsfunktionen zeigen einen stark gestreckt-exponentiellen Abfall. Bimodalitäten werden nicht beobachtet. Am Beispiel von PPG-LiTFSI 6:1 konnte die Eignung von ^7Li -FC-NMR demonstriert werden, den Temperaturbereich zwischen inversen Diffusionskoeffizienten und SGR einerseits, und STE andererseits zu überbrücken. Damit ist die Lithiumdynamik in einem Bereich von 10 Größenordnungen in der Zeit zugänglich, was die Berechnung von Fragilitäten und

die Abschätzung von Glasübergangstemperaturen erlaubt.

7.5 Vergleich der Lithiumionen- und Polymerdynamik

Polymer- und Lithiumionendynamik konnten jeweils in einem weiten Zeitbereich und für verschiedene Längenskalen charakterisiert werden. Die Kopplung der langreichweitigen Dynamik wurde bereits in Kap. 7.2 für alle untersuchten Systeme diskutiert. Vor dem Hintergrund einer Komplexierung der Lithiumionen in Polymertaschen (Kronenether-Komplexe, siehe Kap. 1.1) soll nun die lokale Dynamik beider Komponenten anhand der FC-Messungen von PPG-LiClO₄ 6:1 näher beleuchtet werden. Zu diesem Zwecke sind die normierten ¹H- und ⁷Li-Masterkurven dieser Mischung in Abb. 7.25 gegenübergestellt. Beide Masterkurven sind zu der gleichen Referenztemperatur von 340 K erstellt, lassen sich also daher auf einer absoluten Frequenzskala vergleichen. Das Suszeptibilitätsmaximum der Lithiumionen liegt

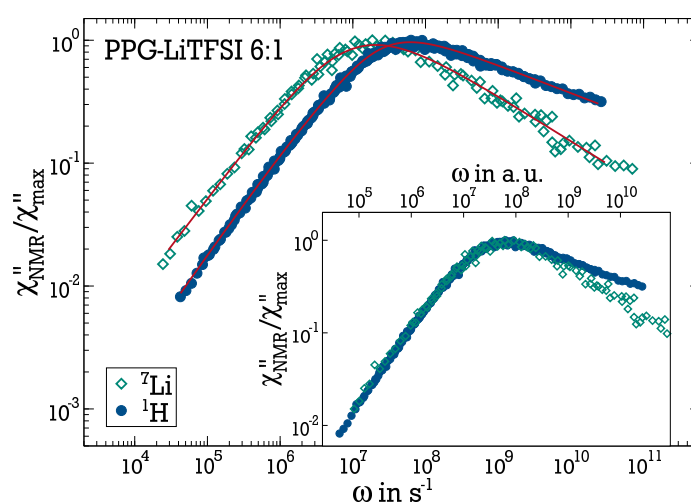


Abb. 7.25: ¹H- und ⁷Li-FC-Masterkurven der PPG-LiTFSI 6:1-Mischung. Die Kurven sind für die gleiche Referenztemperatur von 340 K erstellt. Die roten Linien sind Anpassungen analog zu denen in Abb. 7.17. Das Teilbild zeigt die gleichen Daten, jedoch so skaliert, dass die Maxima der Masterkurven übereinstimmen.

bei um einen Faktor 4 kleineren Frequenzen als das der ¹H-Masterkurve. Damit ist die lokale Dynamik der Lithiumionen langsamer als die der Polymersegmente für diese Mischung, wie bereits in Abb. 7.24 anhand der Teilbilder gezeigt wurde. Die Form der Masterkurven unterscheidet sich bei hohen Frequenzen, wo die ⁷Li-Daten eine deutlich größere Steigung aufweisen. Folglich sind die Heterogenitäten in der lokalen Dynamik für das Polymer stärker ausgeprägt als für die Lithiumionen. Erstaunlicherweise ist der niederfrequente Anteil beider Masterkurven identisch in der Form. Dies wird im eingefügten Teilbild verdeutlicht. Hier sind beide Masterkurven so verschoben, dass ihre Maxima übereinstimmen. Bis einschließlich der Maximumsregion sind beide Kurven deckungsgleich. In Kap. 7.3.3 wurde bereits die Form der ¹H-Masterkurve mit einer Summe aus Rouse- und CD-Suszeptibilität parametrisiert, konsistent mit reinem PPG und PPG-LiClO₄ 6:1. Es liegt daher nahe, die gleiche Fitroutine für die ⁷Li-Daten zu verwenden. Beide Fits sind in Abb. 7.25 als rote Linien gezeigt.

Die Beschreibung der niederfrequenten Lithiumdaten mittels Rouse-Dynamik kann mit der

attraktiven Wechselwirkung zwischen den negativ polarisierten Sauerstoffatomen des Polymerrückgrats und den positiv geladenen Lithiumionen begründet werden, aufgrund derer die Ionen von dem Polymerrückgrat komplexiert werden. Die Lithiumionen können daher in den Polymertaschen die Rouse-Dynamik der Kette imitieren. Simulationen von Maitra et al. an PEO-LiBF₄ ergaben übereinstimmend mit diesem Befund, dass die Ionendynamik auf intermediären Zeit- und Längenskalen (zwischen diffusiver Bewegung und lokaler Dynamik) von der Rouse-Dynamik des Polymers dominiert ist [39]. Insbesondere finden die Autoren, dass die mittlere quadratische Verschiebung der Ionen denen der Sauerstoffatome im Polymer entspricht, wenn keine Ionendiffusion entlang der Polymerkette stattfindet. Vor diesem Hintergrund lässt sich eine Anpassung mit einer Rouse-Suszeptibilität motivieren. Die FC-Experimente bieten einen direkten experimentellen Einblick in die starken Kopplungsmechanismen der PE-Systeme.

Einschränkend ist anzumerken, dass die in ⁷Li-SGR-Experimenten dominierende QP-WW durch Änderungen in der lokalen Ladungsverteilung der Ionenumgebung fluktuiert. Relaxationsprozesse können daher durch Ionenbewegung und die Bewegung der Polymermatrix um das Ion herum verursacht werden. Eine detailliertere Analyse der Festfeld- und FC-Daten ist daher in dieser Hinsicht nicht eindeutig.

Bisher wurden die Kopplung von Selbstdiffusion und Relaxationprozessen betrachtet und gemeinsame Temperaturabhängigkeiten sowie gemeinsame mikroskopische Bewegungsmechanismen diskutiert. Ergänzend dazu kann die Diffusion der Lithiumionen, also der langreichweitige Ladungstransport, mit der Reorientierung der Polymersegmente in Verbindung gebracht werden. Eine entsprechende Verbindung zeigt Abb. 7.26 in Form des Produkts von D_{Li} mit τ_{H} , also der Betrachtung der Stokes-Einstein-Debye-Relation aus Kap. 4.8.1. Die Besonderheit ist hier die Betrachtung dieser Relation für unterschiedliche Spezies der Mischungen. Für alle gemessenen PE ist das Produkt $D_{\text{Li}} \cdot \tau_{\text{H}}$ im betrachteten Temperaturbereich näher-

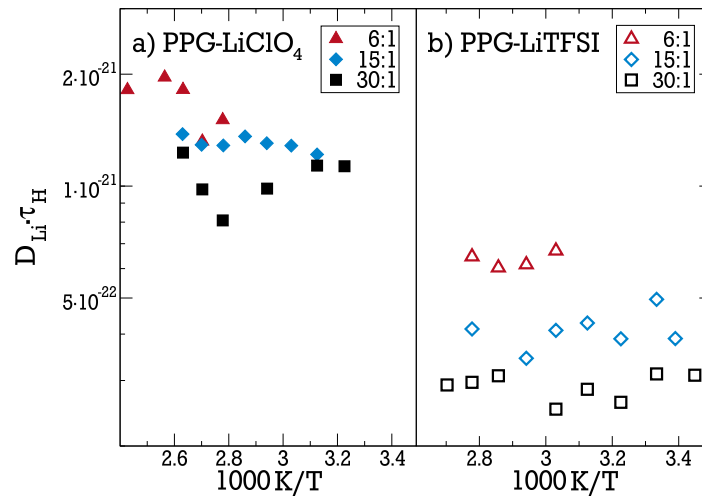


Abb. 7.26: Temperaturabhängiges Produkt aus ⁷Li-Diffusionskoeffizienten D_{Li} mit ¹H-Korrelationszeiten τ_{H} der Segmentrelaxation von a) PPG-LiClO₄ und b) PPG-LiTFSI.

ungsweise konstant. Die SED-Relation ist also auch für die Verknüpfung von Ionentransport und lokaler Segmentbewegung erfüllt. Migration von Lithiumionen im Elektrolytmaterial findet also anscheinend nur statt, wenn sich das umgebende Polymer vorher reorientiert, die

lokale Segmentbewegung des Polymers bedingt den Ladungstransport. Für die Analyse in Abb. 7.26 wurde für die mittleren Salzkonzentrationen die Korrelationszeit des langsamen Polymer-Prozesses aus den Masterkurven verwendet. Aufgrund der Bimodalität der entsprechenden ^1H -Suszeptibilitäten ist der Absolutwert des Produkts schwer interpretierbar. Er steigt mit höherer Salzkonzentration für beide PE-Systeme an. Dem kann ein relativer Anstieg der Ionendiffusion bei gegebener Polymerdynamik zugrunde liegen, jedoch auch ein Unterschied in der betrachteten Polymerrelaxation. Zusätzlich bilden Diffusion und lokale Reorientierung, wie bereits in Kap. 7.4 erwähnt, verschiedene Zeitmittel ab, einmal ein Ratenmittel und einmal die Position des Maximums der Verteilung [121, 138]. Ändert sich die dynamische Heterogenität und damit die Breite der Korrelationszeitenverteilung zwischen den einzelnen Mischungen, so können sich die Mittelwerte und damit der Absolutwert des Produkts um Größenordnungen unterscheiden [138]. Der beobachtete Anstieg liegt hier jedoch lediglich bei einem Faktor von 2-3, ist also viel kleiner als die angesprochenen Effekte.

7.5.1 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die isotopensensitive NMR-Methode genutzt, um Polymer-, Lithiumionen- und Anionendynamik der Polymerelektrolyte PPG- LiClO_4 und PPG-LiTFSI für verschiedene Zeit- und Längenskalen zu untersuchen. Für alle Proben wird eine VFT-Temperaturabhängigkeit der Dynamik gefunden. Die langreichweitige Diffusion aller Komponenten verlangsamt stark unter Erhöhung der Salzkonzentration, im Einklang mit der lokalen Dynamik. Die Verlangsamung der LiClO_4 -Proben ist jedoch stärker ausgeprägt. Dabei zeigen die einzelnen Komponenten einer Mischung ein konstantes Verhältnis ihrer Diffusionskoeffizienten. Trotz deutlich unterschiedlicher Diffusivitäten sind die Temperaturabhängigkeiten der Polymer- und Ionendiffusion also gleich, und in diesem Sinne gekoppelt. Aus dem Vergleich mit experimentellen Leitfähigkeitsdaten kann gefolgert werden, dass Korrelationen zwischen Lithiumionen und Anionen mit sinkender Temperatur zunehmen, das Auftreten von Effekten wie Ionenpaarbildung ist also erhöht. Dies äußert sich in steigenden Haven-Verhältnissen unter Abkühlung der 30:1 und 15:1 TFSI-Mischungen.

Betrachtet man die Polymersegmentbewegung mittels FC-NMR, so lässt sich für reines PPG und die beiden Mischungen mit hoher Salzkonzentration jeweils die Rousedynamik der Polymerkette charakterisieren. Auf einer mit τ_{peak} reduzierten Zeitskala ändert sich diese nicht unter der Zugabe von Lithiumsalz, sowohl die entsprechenden Zeitkonstanten als auch der Anteil an der gesamten Suszeptibilität bleiben gleich. Die betreffenden Systeme sind homogen und zeigen nur einen dynamischen Prozess der Segmentrelaxation. Im Falle der 30:1- und 15:1-Mischungen finden sich jedoch starke dynamische Heterogenitäten, insbesondere bimodale NMR-Suszeptibilitäten, die auf die Existenz von salzreichen und salzarmen Phasen zurückgeführt werden können. Entsprechend diesen Ergebnissen ergeben sich für die Korrelationszeiten dieser Systeme ein langsamer und ein schneller Prozess. Im Vergleich von PPG- LiClO_4 30:1 mit BDS-Literaturdaten weichen die beobachteten langsamen Komponenten der jeweiligen Suszeptibilitäten stark voneinander ab, die schnellen Komponenten stimmen im Wesentlichen überein. Für reines PPG und die 6:1-Mischungen bilden die Korrelationszeiten im Gegensatz dazu jeweils einen einzelnen Prozess ab. Alle Proben zeigen eine Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit von Korrelationszeiten und inversen Diffusionskoeffizienten, was die Kopplung von Polymerdiffusion und Segmentreorientierung ver-

deutlicht.

Auch die lokale Dynamik der Lithiumionen konnte mit verschiedenen NMR-Experimenten untersucht werden, hier zeigt sich zwar heterogene Dynamik in allen Proben, jedoch keine Bimodalitäten in den Mischungen mit mittlerer Salzkonzentration. Dies steht im Gegensatz zur bimodalen Polymerdynamik in diesen Systemen. Der Befund lässt sich erklären, wenn sich die Mehrzahl an Lithiumionen in den salzreichen Phasen befinden, und die salzarmen Phasen daher nicht beobachtet werden können. Mit der Kombination der Korrelationszeiten aus SFG-, FC- und STE-Messungen lässt sich die Ionendynamik in einem Bereich von 10 Größenordnungen in der Zeit konsistent beschreiben. Dabei findet sich ein Anstieg der Fragilität, errechnet aus den VFT-Parametern, mit Anstieg der Salzkonzentration in beiden Typen von PE.

Anhand der FC-Daten des Polymers und der Lithiumionen von PPG-LiTFSI 6:1 zeigt sich, dass die Dynamik der Lithiumionen gegenüber den Polymersegmenten verlangsamt ist. Erstaunlicherweise zeigen auch die Lithiumionen in den frequenzabhängigen Messungen den Einfluss von Rousedynamik. Sie imitieren damit die inhärente Polymerdynamik, was ihre enge Kopplung an das Polymer, bedingt durch die Komplexierung durch dessen Ethersauerstoffe, veranschaulicht. Im Einklang damit ist im gesamten Temperaturbereich das Produkt $D_{\text{Li}} \cdot \tau_{\text{H}}$ für alle Proben konstant, der Lithiumionentransport ist also eng an die Reorientierung der Polymersegmente gekoppelt. Insbesondere gilt dies auch für die Mischungen mit ausgeprägten strukturellen Inhomogenitäten.

Insgesamt lässt sich für alle untersuchten PE eine heterogene Dynamik verzeichnen, die mit den verwendeten NMR-Experimenten in einem weiten Temperaturbereich zugänglich ist. Zusätzlich zu der Kopplung lokaler Dynamik und langreichweitiger Diffusion der einzelnen Komponenten findet sich eine Kopplung der Lithiumionendynamik an die Polymersegmentbewegung. Es ist eine Reorientierung der Polymersegmente nötig, damit sich die komplexierten Ionen fortbewegen können. Die lokale Lithiumdynamik ist daher stets langsamer als die Segmentrelaxation. Auf intermediären Zeitskalen ist die Lithiumdynamik von den Rousemoden der Polymerketten dominiert. Zusätzlich koppelt der langreichweitige Ladungstransport an die Segmentbewegung des Polymers, daher sind mobile Polymerphasen in einem PE für die Leitfähigkeit förderlich.



8 Messungen und Resultate – Ionische Flüssigkeiten

Die Messungen an Ionischen Flüssigkeiten (IL) decken einen weiten dynamischen Bereich von kurz- zu langreichweitiger Bewegung ab. Die Vielzahl an durchgeführten NMR-Experimenten erfordert ähnlich zu den untersuchten PE eine Trennung in die Betrachtung lokaler Dynamik (SGR-Messungen im Festfeld, frequenzabhängige Messungen und STE-Experimente) und der Diffusionsmessungen im SFG. Der erste Teil der Ergebnisdiskussion behandelt die strukturelle Relaxation der Kationen und Anionen von verschiedenen IL. Dabei liegt der Fokus auf den Auswirkungen einer systematischen Vergrößerung der Kationen auf die lokale Dynamik. Anschließend wird die langreichweitige Dynamik durch Diffusionsmessungen charakterisiert. Als Abschluss findet eine Diskussion der Resultate vor dem Hintergrund mikroskopischer Heterogenitäten in den Systemen statt (vgl. Kap. 1.2). Ein Teil der präsentierten Ergebnisse ist in [219] veröffentlicht.

8.1 Stand der Forschung

Ionische Flüssigkeiten sind im Zentrum der Aufmerksamkeit diverser Forschungsbereiche, welche an deren chemischen und physikalischen Eigenschaften interessiert sind [45, 46, 54, 61, 220–222]. Ihre Funktion als Lösungsmittel, Katalysatoren und Elektrolyte machen sie interessant für industrielle Anwendungen [2, 51–53] und erfordern gleichzeitig fundamentale Kenntnisse über die molekulare Dynamik dieser Flüssigkeiten. Dabei ist vor allem ihre Eigenschaft als gute Glasbildner und entsprechend die Dynamik der unterkühlten Flüssigkeiten von Interesse [56, 164, 223–228]. Diesbezügliche Dynamikstudien wurden mit verschiedenen Methoden durchgeführt, unter anderem Neutronenstreuung (NS) [229, 230], Röntgenstreuung (RS) [64, 231], dynamischer Lichtstreuung (LS) [164, 224, 228], dielektrischer Spektroskopie (BDS) [56, 226, 227], Molekulardynamiksimulationen (MDS) [183, 184, 232] und NMR [60, 163, 233, 234]. Prinzipiell können von den oben genannten Methoden LS, BDS und NMR die lokale Dynamik der Kationen und Anionen separiert zugänglich machen. Voraussetzung dafür sind optisch anisotrope Moleküle mit unterschiedlicher Dynamik in der LS und unterschiedliche NMR-aktive Isotope in der NMR. Insbesondere kürzlich veröffentlichte LS-Analysen zeigen Zeitkonstanten der Kation- und Anionendynamik in einem großen dynamischen Bereich [65]. Messungen mittels BDS sind von der inhärenten Leitfähigkeit der IL und Elektrodenpolarisation überlagert, welche die Bestimmung von Korrelationszeiten einschränkt [223, 226]. Hier äußert sich der unterschiedliche Einfluss von Kation- und Anionendynamik in einer verbreiterten Suszeptibilität [65]. In allen erwähnten Methoden wird eine VFT-Form der temperaturabhängigen Dynamik gefunden. Die spektrale Form der strukturellen Relaxation in IL und deren Temperaturabhängigkeit ist aus NMR-Messungen in vorhandener Literatur allerdings kaum verfügbar [57]. Da NMR aufgrund der Isotopensensitivität prädestiniert für die Unterscheidung verschiedener Molekülspezies ist,

ist eine umfassende Charakterisierung der jeweiligen Dynamik jedoch von großem Interesse. Analysen von SGR-Zeiten finden häufig unter Annahme von Debye-artiger Relaxation, also einem monoexponentiellen Zerfall der zugrundeliegenden Korrelationsfunktion, statt [57, 235–240]. Dies trägt der erwarteten heterogenen Dynamik von Glasbildnern keine Rechnung. Ein Vergleich verschiedener Bewegungsmodelle anhand von $T_1(T)$ -Daten findet sich im Ansatz in [234]. Punktuelle NMR-Analysen der molekularen Dynamik ausgewählter IL für einen größeren Temperaturbereich finden beispielsweise über ^1H -FC-Messungen [163, 240, 241] statt. Auch hier wird meist von monoexponentiellen Korrelationszerfällen der strukturellen Relaxation ausgegangen [240, 241]. Intramolekulare Bewegungsfreiheitsgrade, wie Methylgruppenrotation oder Librationsbewegung von Alkylketten werden in diesen Arbeiten nicht diskutiert. Insbesondere sind keine Zeitkonstanten der Reorientierungsdynamik aus ^1H - und ^2H -NMR für die systematische Variation der Kationgröße vorhanden.

Andere Methoden wie LS und BDS machen die Dynamik von IL bisher in einem weit größeren Temperaturbereich zugänglich. Es wird eine CD-Form der Spektraldichte der Kationreorientierung gefunden [65, 242], im Widerspruch zu zuvor genannten NMR-Analysen.

Eine charakteristische Eigenschaft von IL ist die Bildung von polaren und unpolaren mikroskopischen Domänen im Bulk und in Mischungen. Diese mikroskopischen Heterogenitäten wurden bereits in strukturellen Analysen in RS [64, 186] und NS [229, 230, 243] sowie NMR-Messungen [63, 244] gefunden, und kürzlich in dynamischen Messungen mittels LS für IL mit BF_4 -Anion analysiert [65]. Auch zahlreiche MDS-Untersuchungen zeigen entsprechende Ergebnisse [183, 184, 232, 245–247]. Eine gängige Interpretation der gefundenen Heterogenitäten ist eine lokale Aggregation von Kationen [64, 186, 229], wobei auch alternative Ursachen vorgeschlagen werden [231]. Unabhängig von dem zugrundeliegenden Mechanismus zeigen IL komplexe und heterogene lokale Dynamik [56, 57, 164, 220, 223, 225–228, 232, 233]. Die Verbindung von strukturellen und dynamischen Eigenschaften und der Einfluss von mikroskopischen Heterogenitäten auf kurz- und langreichweitige Dynamik ist ein offenes Forschungsfeld.

Die langreichweitige Dynamik in IL wurde durch Diffusionsmessungen mittels PFG- (*pulsed field gradient*) und FC-NMR [60, 163, 239, 241, 248, 249], sowie Leitfähigkeitsmessungen [56, 250, 251] untersucht. Für alle betrachteten IL liegt eine VFT-Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vor [57]. Es wurde eine enge Kopplung zwischen Kation- und Anionendynamik festgestellt, die sich in der gleichen Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Diffusionskoeffizienten äußert [60, 235, 240]. Zwar wurden in vielen Studien einzelne IL im Detail durch Diffusionsmessungen charakterisiert, die umfassendsten Messungen stammen jedoch bis heute aus frühen Arbeiten von M. Watanabe et al. [60, 248, 249]. Die Autoren führen u. a. eine detaillierte Studie zur Kettenlängenabhängigkeit der Selbstdiffusion in Imidazol-basierten IL durch [60]. Sie bestimmten Diffusionskoeffizienten im Bereich von ca. 10^{-10} bis 10^{-12} m^2/s , für Temperaturen größer als 260 K. Dabei sind die gefundenen Kationdiffusionskoeffizienten für alle Kettenlängen (C2 bis C8) größer als die der Anionen. Die Summe der Diffusionskoeffizienten von Kationen und Anionen dieser Arbeiten skalieren mit der inversen Viskosität $\eta^{-1}(T)$ der entsprechenden IL [248], erfüllen also die Stokes-Einstein-Gleichung. Zum gleichen Ergebnis im Hochtemperaturbereich kommen T. Köddermann et al. für protische IL [238]. Kürzlich erfolgte NMR-Studien finden übereinstimmend die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Gleichung im Vergleich von Diffusions- und Viskositätsdaten mehrerer Imidazol-basierter IL [252]. Sie beobachteten jedoch Abweichungen davon bei der Analyse von Korrelationszeiten einzelner Molekülgruppen im Kation und

folgerten daraus einen generellen *breakdown* der SED-Relation in Imidazol-basierten IL. Anhand von aus Leitfähigkeitsmessungen berechneter Diffusionskoeffizienten und LS-Daten für die Strukturrelaxation wurde eine Entkopplung beider Größen beobachtet [228]. Diese äußert sich, wie für viele Glasbildner typisch, in einem Anstieg von $D\tau$ wenn die Temperatur gesenkt wird und sich T_g nähert [143], siehe Kap. 4.8.1.

Die Gültigkeit der SED-Relation kann auch durch Ausbildung von Kation-Aggregaten beeinträchtigt sein, da das Produkt $D\tau$ Veränderungen im Verhältnis von Rotations- zu Translationsdynamik abbildet. Diesbezügliche Literaturarbeiten kommen, wie bereits erwähnt, zu widersprüchlichen Ergebnissen [228, 238, 252]. Daher wird der Korrelation von Diffusionskoeffizienten und Korrelationszeiten der strukturellen Reorientierung in dieser Arbeit einige Aufmerksamkeit gewidmet. Die präzise Messung von $D(T)$ in einem möglichst großen dynamischen Bereich, sowie separate Korrelationszeiten der Anion- und Kationreorientierung an identischen Proben sind dazu nötig, um systematische Fehler zu reduzieren. Zusätzlich werden alle relevanten Messungen mit einer Messmethode durchgeführt und somit ein Vergleich der erhaltenen Daten erleichtert. Im folgenden Ergebnisteil wird daher erst die Bestimmung von Korrelationszeiten der Anionen und Kationen mittels ^1H -, ^2H - und ^{19}F -NMR, und dann die Messung von Diffusionskoeffizienten mit SFG-NMR behandelt. Letzteres NMR-Experiment deckt gegenüber FC- und PFG-Diffusionsmessungen einen größeren dynamischen Bereich ab [139, 163]. Für die abschließende Korrelation der lang- und kurzreichweitigen Dynamik stehen daher NMR-Daten einer Probe in einem weiten Temperaturbereich zur Verfügung.

8.2 Lokale Dynamik der TFSI- und BF_4 -Systeme

Zu Beginn der Charakterisierung der molekularen Dynamik der untersuchten IL soll die lokale Reorientierung betrachtet werden. Dazu werden zuerst ^1H - und ^{19}F -NMR-Messungen analysiert und die Ergebnisse mit denen anderer Methoden verglichen. Der Schwerpunkt der Messungen liegt dabei auf Imidazol-basierten IL mit TFSI als Anion, von denen die Länge der Alkylkette am Kation von C1 bis C12 variiert wird (vgl. Kap. 6.2). In Teilen werden auch Ergebnisse der Messungen an IL mit Imidazol-basierten Kationen und BF_4 als Anion diskutiert. Als nächster Schritt erfolgt die Ergänzung der Ergebnisse durch ^2H -NMR-Experimente an teildeutierten ILS. Große Teile dieser Untersuchungen wurden im Rahmen der Masterarbeit von E. Steinrücken durchgeführt [160]. Die Vorteile der ^2H -Messungen werden im Zusammenhang mit den bestehenden ^1H - und ^{19}F -Daten diskutiert. Abschließend erfolgt eine kurze quantitative Gegenüberstellung von Festfeldmessungen und FC-Messungen anhand ausgewählter Beispiele.

8.2.1 Spin-Gitter-Relaxation im Festfeld

Im Folgenden werden ^1H - und ^{19}F -SGR-Messungen an den TFSI-Systemen im Festfeld bei einer Protonen-Resonanzfrequenz von ca. 91,2 MHz diskutiert. Die resultierenden T_1 -Zeiten bilden die lokale Reorientierungsdynamik aller beteiligten Atomkerne ab. In Abb. 8.1 a) und b) sind die $T_1(T)$ aus der Auswertung der Zeitsignale für C1-C12:TFSI der Kationen und

Anionen gezeigt¹. Bei hohen Temperaturen steigt die Relaxationszeit sowohl von Kationen

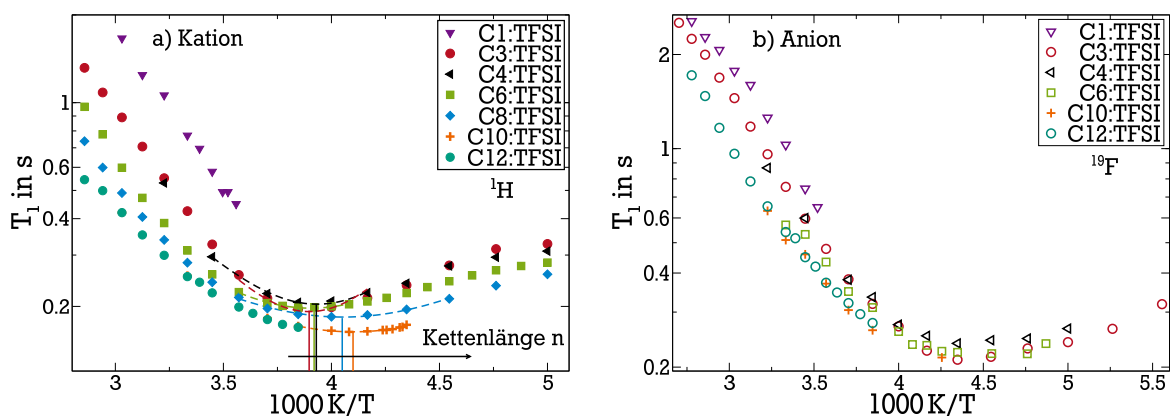


Abb. 8.1: T_1 -Zeiten aus a) ^1H -Messungen am Kation und b) ^{19}F -Messungen am Anion aller untersuchten TFSI-Systeme. In a) sind Parabelfits an die T_1 -Minima gezeigt, die Minimumtemperatur ist jeweils mit einer vertikalen Linie markiert. Die T_1 -Minima in b) befinden sich für alle Proben im Wesentlichen bei der gleichen Temperatur.

als auch der Anionen an, wenn die Alkylkettenlänge der Kationen verringert wird. Das lässt auf eine schnellere lokale Dynamik der IL mit kleineren Kationen schließen, im Einklang mit anderen Studien [233], insbesondere Viskositätsmessungen [182]. Betrachtet man hingegen die T_1 -Minima in Abb. 8.1 a), gekennzeichnet durch vertikale Linien, so schieben diese für längere Kettenlängen zu tieferen Temperaturen (schwarzer Pfeil in der Abbildung). Nach $\omega\tau_{\text{peak}} = 0,616$ würde dies eine Beschleunigung der Dynamik größerer Kationen bedeuten, im Widerspruch zu vorherigen Ergebnissen. Auch die Anion-Daten entsprechen nicht den Schlussfolgerungen aus den Resultaten für hohe Temperaturen, alle Minima liegen im Wesentlichen bei ca. 220 K. Die Ursache liegt darin begründet, dass die gesamte Reorientierung der jeweiligen Moleküle von internen molekularen Dynamiken überlagert wird. Beispielsweise zeigen Methylgruppen sowie CF_3 -Gruppen eine schnelle Eigenrotation, die bei tiefen Temperaturen T_1 dominiert [211]. Eine Interpretation der Minima ist vor diesem Hintergrund schwierig, da sie durch Überlagerung mehrerer Prozesse entstehen.

Um die verschiedenen Beiträge zur gesamten Kationendynamik aufzulösen, wurden spektral aufgelöste ^1H -Messungen an allen TFSI-Proben durchgeführt. Die Auflösung des verwendeten Spektrometers *Hans-Martin* reicht für die Separation von vier Protonenspezies aus, wie bereits in Kap. 6.2 in Abb. 6.3 gezeigt. Deren Bezeichnung orientiert sich am jeweils angebundenen Kohlenstoffatom. Es kann zwischen den starr an die Imidazol-Kopfgruppe gebundenen C(2)- und C(4+5)-Protonen, den Protonen der Alkylkette (ohne die erste CH_2 -Gruppe) sowie den CH_2 - und CH_3 -Gruppen am Imidazolring, C(1a+3), unterschieden werden. Für C6:TFSI sind die Resultate der Auswertung in Abb. 8.2 demonstriert, ein Beispielspektrum ist als Teilbild hinzugefügt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede im T_1 -Verlauf der einzelnen Protonengruppen bei hohen Temperaturen. Im Vergleich zum gemittelten Zeitsignal (grüne Quadrate) äußern sich hier die Unterschiede in der Mobilität der einzelnen Molekülgruppen. Bei tiefen Temperaturen laufen die SGR-Zeiten auf einen gemeinsamen Wert. Aufgrund

¹ Im Falle von C1:TFSI und C12:TFSI verhindert die Kristallisation der Proben das Erreichen eines T_1 -Minimums, für C8:TFSI wurden keine ^{19}F -Daten aufgenommen.

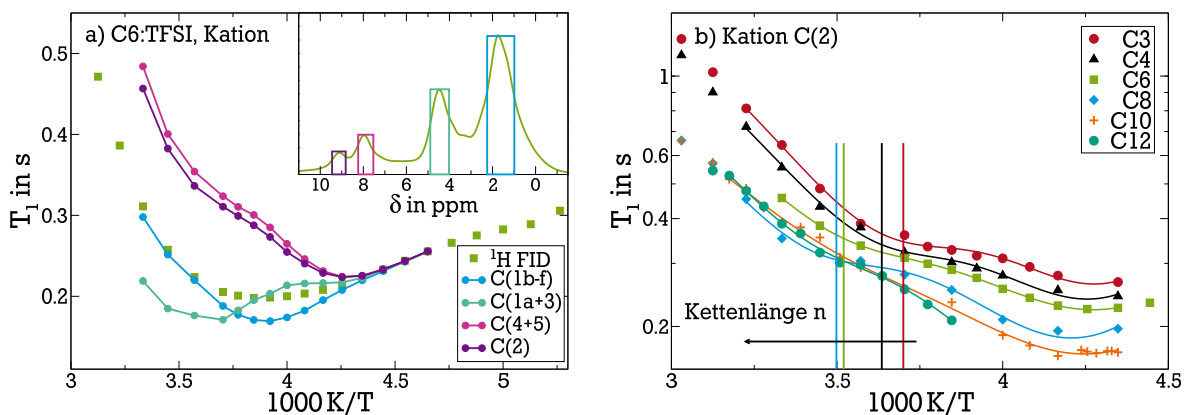


Abb. 8.2: a) Spektral aufgelöste ^1H -SGR-Messungen an C6:TFSI, das Teilbild zeigt die korrespondierenden Peakregionen im Spektrum. b) T_1 des C(2)-Protons der verschiedenen TFSI-Systeme. Die Anpassungen an die Datenpunkte beruhen auf zwei Parabelfunktionen, Details siehe Text. Die senkrechten Linien geben die jeweilige Position des Minimums bei hohen Temperaturen der Parabeln für C3 - C8:TFSI an.

von langsamer Bewegung ist hier die DD-WW nicht mehr ausgemittelt und Spin-Diffusion tauscht über Flip-Flop-Prozesse Magnetisierung zwischen den Protonenspezies aus. Es kann daher nicht die volle Temperaturabhängigkeit für alle Protonenspezies getrennt ausgewertet werden. Der geringste Einfluss interner Bewegungsfreiheitsgrade (intramolekularer Dynamik) ist für die C(2) und C(4+5) Protonen zu erwarten, da das zugehörige C-Atom fest im Imidazolring gebunden ist. Zusätzliche Bewegungsfreiheitsgrade können sich durch die Rotation der gesamten Kopfgruppe ergeben. Aus diesem Grund ist T_1 der C(2)-Protonen in Abb. 8.2 b) gesondert für alle Kettenlängen dargestellt. Zusätzlich zu den entsprechenden Minima aus Abb. 8.1 ist bei höheren Temperaturen jeweils eine Schulter sichtbar. Der Verlauf der T_1 -Zeiten ist mit einer empirischen Funktion zur Festlegung der Minimumspositionen angepasst. Es wurden zwei Prozesse angenommen, die in $T_1(T)$ jeweils ein Minimum aufweisen. Jedes Minimum wird mit einer Parabelfunktion der Form $T_{1,1}(T) = T_{1,0} + C_1 \cdot (x - x_{1,0})^2$ genähert, wobei x die Temperatur in Einheiten von $1000 K/T$ ist. Das gesamte $T_1(T)$ ergibt sich über

$$\frac{1}{T_1(T)} = \frac{1}{T_{1,1}(T)} + \frac{1}{T_{1,2}(T)}. \quad (8.1)$$

Die Anpassung liefert die beiden Minimumspositionen $x_{1,0}$ und $x_{2,0}$ für jede Probe². Das Minimum, welches die Schulter verursacht, schiebt für längere Alkylketten zu höheren Temperaturen, während das zweite Minimum kaum beeinflusst wird. Die Vermutung liegt nahe, dass die Schulter in den C(2)-Daten den Einfluss der strukturellen Relaxation zeigt, der von sekundären Bewegungen und Spindiffusion bei niedrigeren Temperaturen überlagert ist. Die spektral aufgelöste lokale Dynamik von Kationen mit butyl-Restgruppe und verschiedenen Anionen wurde in [237] mittels ^{13}C - und ^1H -NMR untersucht. Die Autoren finden ebenfalls unterschiedliche Beweglichkeiten für alle molekularen Gruppen des Kations, allerdings

² Korrekt wäre eine Anpassung in Form von Gl. (4.41) für beide Prozesse. Da weder die zugrundeliegende Suszeptibilität noch die Kopplungskonstanten bekannt sind, wird auf diesen Ansatz verzichtet. Im Minimumsbereich lassen sich die Daten gut durch den vereinfachten Ansatz über Parabeln parametrisieren.

in einem stark eingeschränkten Zeitbereich von einer Dekade. Aufgrund der Limitierung zu hohen Temperaturen wurden die Daten lediglich mit einem Debye-Modell parametrisiert. Eine klare Trennung von interner Moleküldynamik und struktureller Relaxation des gesamten Kations wird dort jedoch nicht vorgenommen. Eine Einordnung der obigen Anpassung durch einen Vergleich mit NMR-Literaturdaten war daher nicht möglich.

Da sich überlagernde dynamische Prozesse meist besser in der Frequenzdomäne aufgelöst werden können, wurde $T_1(\omega)$ mittels FC-NMR gemessen und mit den obigen SGR-Analysen verglichen.

8.2.2 Frequenzabhängige Messung der lokalen Dynamik

Dazu fanden ^1H - und ^{19}F -FC-Messungen an den TFSI-Systemen sowie an $\text{C}_8\text{:BF}_4$ und $\text{C}_4\text{:BF}_4$ statt. Mit dieser Methode ist $T_1(\omega)$ für die Kationen (^1H) und Anionen (^{19}F) zugänglich, über die Analyse der Frequenzabhängigkeit soll die strukturelle Relaxation von der Überlagerung der beobachteten Sekundärprozesse separiert werden³. Abbildung 8.3 zeigt am Beispiel von $\text{C}_6\text{:TFSI}$ und $\text{C}_8\text{:BF}_4$ jeweils ^1H - und ^{19}F -NMR-Suszeptibilitäten für ausgewählte Temperaturen. Die Messungen decken einen Frequenzbereich von ca. 200 Hz bis 30 MHz ab und umfassen Temperaturen von 360 K bis 195 K. In den Suszeptibilitäten ist bei Temperaturen unterhalb von 240 K jeweils ein Bewegungsprozess zu erkennen, der in das experimentelle Frequenzfenster schiebt. Dieser äußert sich in einem schwach ausgeprägtem Suszeptibilitätsmaximum, welches als Schulter auf einer Flanke mit konstanter Steigung sitzt (siehe Abb. 8.4). Der Bewegungsprozess, so die Annahme, wird auf der Hochfrequenzseite von einem schnelleren Prozess überlagert. Dafür kommen die bereits angesprochenen molekülinternen Freiheitsgrade der Kationen und Anionen, wie z. B. Methylgruppenrotation, in Frage. Bei noch tieferen Temperaturen, ab ca. 200 K, ist der beobachtete Bewegungsprozess aus dem Frequenzfenster verschwunden, nur Teile seiner Hochfrequenzflanke sind zu sehen (vgl. Abb. 8.3 b), 195 K). Unter weiterem Abkühlen schiebt kein zusätzliches Suszeptibilitätsmaximum in den Messbereich. Die Vermutung liegt nahe, dass das beobachtete lokale Maximum die von Sekundärprozessen überlagerte strukturelle Relaxation darstellt. Dies wird durch die SGR-Messungen im Festfeld in Kap. 8.2.1 gestützt. Weiterhin zeigen Literaturarbeiten vieler Methoden (bspw. an $\text{C}_6\text{:TFSI}$ in [223]), dass der α -Prozess der betrachteten IL bei Temperaturen höher als 200 K im Frequenzfenster der FC-Experimente liegen müsste. Das angesprochene Maximum, beispielhaft für $\text{C}_6\text{:TFSI}$ und $\text{C}_4\text{:BF}_4$ in Abb. 8.4 dargestellt, ist dafür der einzige Anhaltspunkt. Dessen Auswertung gestaltet sich aufgrund des eingeschränkten zugänglichen Frequenzbereichs für alle TFSI-Systeme (Kation- und Anion-Daten) schwierig, entsprechende Anpassungen mit NMR-Suszeptibilitäten sind überparametrisiert. Daher werden für diese Systeme keine Informationen über die Form des Bewegungsprozesses ermittelt, sondern nur die Position des Suszeptibilitätsmaximums bei einer Temperatur durch geeignete Anpassung festgelegt. Über diese Position wird mit $\omega \cdot \tau_{\text{peak}} = 0,616$ eine Korrelationszeit bestimmt, die als Referenz für die Erstellung von Masterkurven dient.

Beispiele für entsprechende Fits sind in Abb. 8.4 gezeigt. An $\text{C}_6\text{:TFSI}$, Abb. 8.4 a), soll die Fitroutine kurz erläutert werden. Die Steigung der Flanke bei hohen Frequenzen wurde aus

³ Außerdem kann es durch heteronukleare Kopplung von ^1H - und ^{19}F -Kernspins zu einer gegenseitigen Beeinflussung der SGR-Zeiten kommen. Diese ist für die vorliegenden Systeme jedoch vernachlässigbar klein [163].

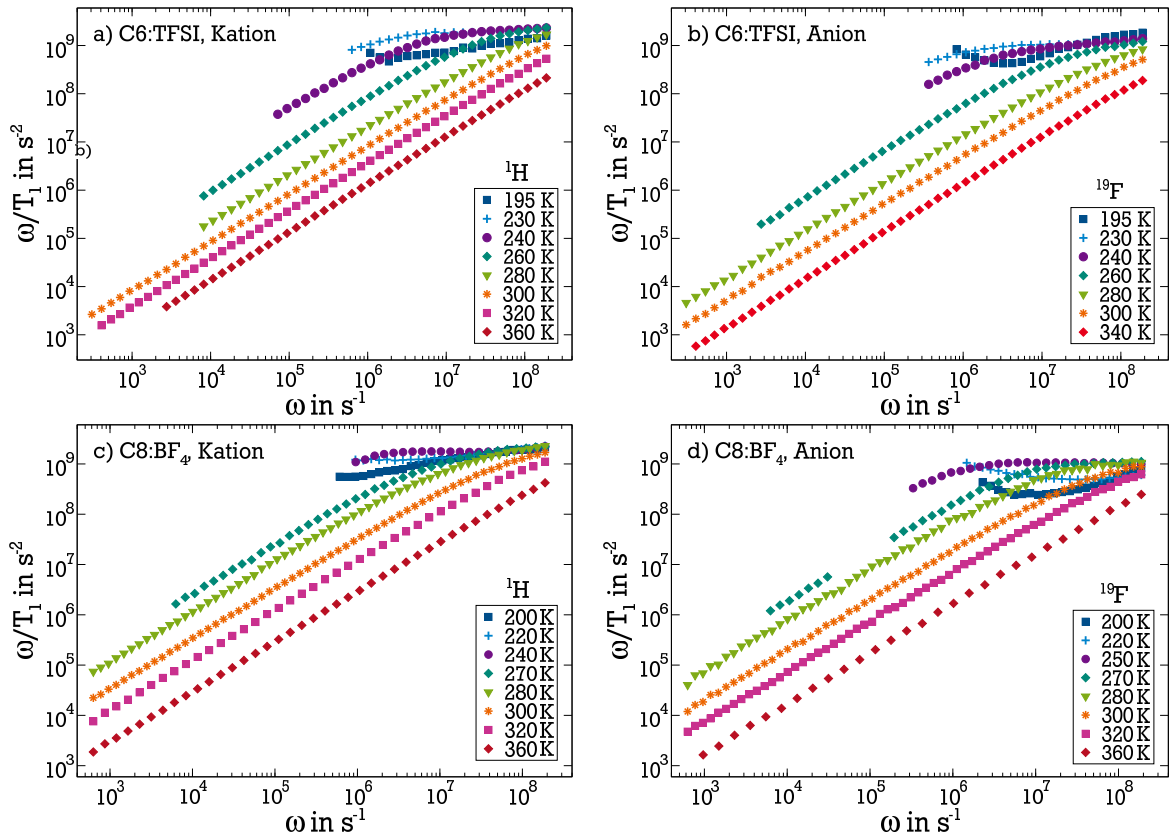


Abb. 8.3: Auswahl an FC-Suszeptibilitäten für jeweils Kation (^1H) und Anion (^{19}F) von C6:TFSI, a) und b), sowie C8:BF $_4$, c) und d).

Suszeptibilitäten bei tiefer Temperatur gewonnen (gezeigt im Teilbild, die Steigung bleibt unter Abkühlung konstant) und für die Anpassung als fester Parameter übernommen. Das Suszeptibilitätsmaximum wurde als separater Prozess mit einer Havriliak-Negami-Funktion angepasst⁴, siehe Gl. (4.49). Auf diese Weise konnten die Maxima für alle untersuchten IL bei geeigneten Temperaturen ausgelesen werden. Die Unsicherheit der Auswertungsmethode bezüglich der Maximumsposition, bedingt durch die Datenlage, ist recht hoch im Vergleich zu anderen breitbandigen Methoden wie z. B. der BDS. Verschiedene Ansätze (freie Fits mit einer Cole-Cole-, CD- oder HN-Spektraldichte mit unterschiedlichen Breitenparametern als Bewegungsmodell) ergaben Schwankungen der ermittelten Peakposition um ca. $\pm 30\%$. Bei der in Abb. 8.6 folgenden Darstellung der Korrelationszeiten über mehrere Größenordnungen in der Zeit ist diese Unsicherheit jedoch nicht relevant. Mit weiteren NMR-Experimenten konnten zudem die FC-Ergebnisse bestätigt werden (siehe Kap. 8.4).

Im Falle der BF $_4$ -Systeme sind strukturelle Relaxation und Sekundärprozesse weit genug getrennt, um auch die Form des α -Peaks zu bestimmen (vgl. Abb. 8.4 b)). Es finden sich gute Übereinstimmungen mit einer Anpassung durch eine Summe aus FFHS- und CD-Modell. Dies entspricht dem Verhalten vieler Glasbildner [72] und ist im Einklang mit Befunden aus [65, 242] für die spektrale Form der Kationreorientierung in Imidazol-basierten IL. Die Anpassung

⁴ Konsistent wäre eine Kombination aus $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ und $\chi''_{\text{trans}}(\omega)$, wie für Glyzerin in Kap. 5.5 demonstriert. Das führt allerdings zu noch mehr freien Fitparametern. Da nur die Position des Suszeptibilitätsmaximums für die Analyse relevant war, wurde eine möglichst einfache Fitfunktion gewählt.

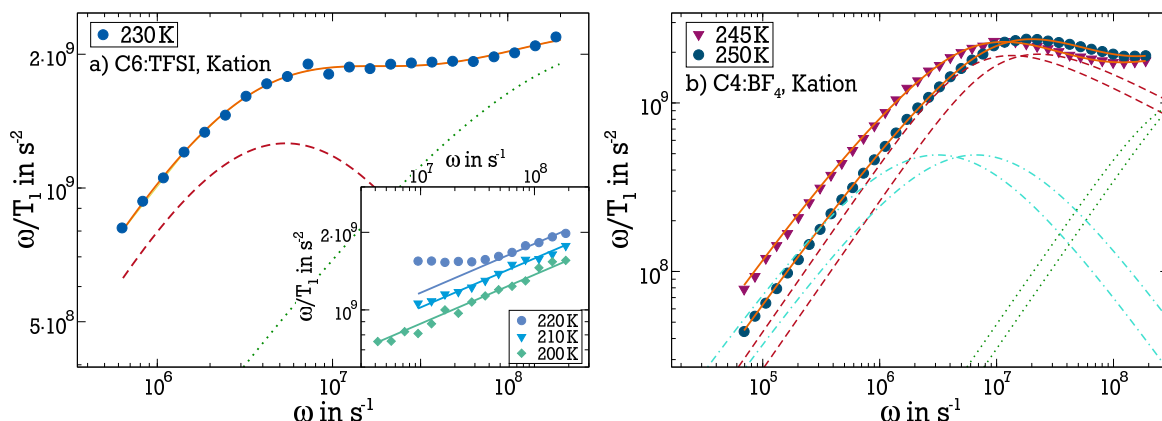


Abb. 8.4: Auswertemethode der FC-Daten am Beispiel von a) ^1H -Suszeptibilitäten von C6:TFSI und b) ^1H -Suszeptibilitäten von C4:BF₄ für die jeweils angegebenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach dem im Text beschriebenen Schema. Die gestrichelten Linien sind a) ein HN-Modell und b) ein FFHS-Modell (türkis) und ein CD-Modell (rot). Die gepunkteten grünen Linien berücksichtigen die Steigung bei hohen Frequenzen, ermittelt aus Tieftemperaturdaten (Teilbild in a)).

der BF₄-Daten erfolgte jeweils für mehrere Temperaturen, für die der Breitenparameter des CD-Modells und der Translationsanteil global gefittet wurden. Als Breitenparameter ergeben sich für C4:BF₄ $\beta_{\text{CD}} \approx 0,38$ und für C8:BF₄ $\beta_{\text{CD}} \approx 0,27$. Es zeigt sich also leicht heterogenere Dynamik für längere Kettenlänge. Die Form der Suszeptibilitäten wird detaillierter in Kap. 8.4.1 behandelt und dort für weitere Temperaturen in Abb. 8.22 gezeigt. Die einzelnen Zeitkonstanten der Anpassungen sind im Vergleich aller NMR-Methoden in Kap. 8.4 aufgeführt. Im Bezug auf vorherige NMR-Untersuchungen von IL [57, 235, 238, 240, 241] muss festgestellt werden, dass eine Auswertung im Rahmen von Debye-Spektraldichten nur für hohe Temperaturen verlässliche Resultate liefert. Aufgrund der deutlichen Verbreiterung der gefundenen CD-Spektraldichte sind Anpassungen mit einem Debye-Modell bei tiefen Temperaturen nicht sinnvoll und liefern zu kurze Korrelationszeiten.

Erstellt man nun unter Annahme der Gültigkeit von FTS (vgl. Kap. 2) Masterkurven, lässt sich, aus den Schiebefaktoren und den Korrelationszeiten bei den Referenztemperaturen, $\tau_{\text{peak}}(T)$ bestimmen (gezeigt in Abb. 8.6). Die Masterkurven bilden die lokale Dynamik der IL im Temperaturbereich von 360 K bis zur Referenztemperatur (~ 230 K) ab und sind in Abb. 8.5 jeweils über etwa neun Größenordnungen in reduzierten Frequenzeinheiten $\omega \cdot \tau_{\text{peak}}$ dargestellt. Das jeweilige Maximum ist, wie in Abb. 8.4 verdeutlicht, nur schwach ausgeprägt und von Prozessen bei höheren Frequenzen überlagert. Die zwei ermittelten ^1H -Masterkurven der BF₄-Systeme zeigen im Wesentlichen die gleiche Form wie die der TFSI-Systeme und finden sich im Anhang A.3. Bei Frequenzen $\omega \tau_{\text{peak}} \ll 1$ findet sich für alle Masterkurven eine Steigung von 1 in log-log Darstellung über mehrere Größenordnungen in der Frequenz. Es zeigt sich daher kein langsamerer Prozess als die Strukturrelaxation. Insbesondere die in Lichtstreu-Suszeptibilitäten auftretenden Aggregatsprozesse der Kationen in C8:BF₄ [65] konnten nicht in FC-Messungen beobachtet werden. Da die Interpretation der Daten zur Aggregatsbildung in [65] schlüssig ist, könnte gefolgert werden, dass eine Bildung dieser Strukturen erst bei tiefen Temperaturen erfolgt, in denen die Niederfrequenz-

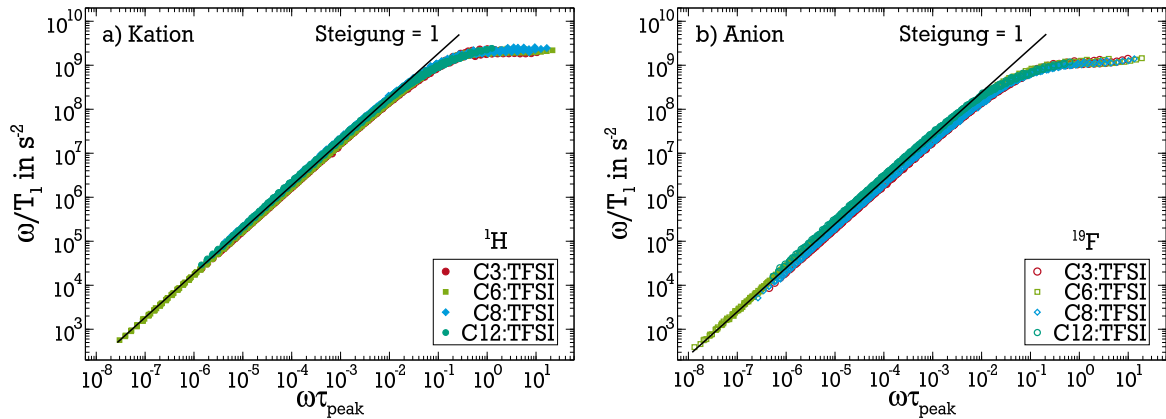


Abb. 8.5: Masterkurven der ^1H - und ^{19}F -Suszeptibilitäten der TFSI-Systeme, a) Kation und b) Anion. Die schwarzen Linien repräsentieren die Steigung von 1 der Niederfrequenzflanke. Die Daten sind jeweils über die reduzierten Frequenzachse $\omega\tau_{\text{peak}}$ aufgetragen. Für C12:TFSI verhindert Kristallisation das Auswerten eines Suszeptibilitätsmaximums, die entsprechenden Masterkurven sind daher auf die Niederfrequenzflanken der anderen geschoben.

flanke in ^1H -FC nicht messbar ist. Andererseits finden Triolo et al. entsprechende Strukturen mittels Röntgenstreuung bereits bei Raumtemperatur [64]. Die mit $T_1(\omega)$ zugängliche lokale Reorientierung der Kationen scheint somit von einer auftretenden Aggregatsbildung nicht beeinflusst zu sein⁵.

Für die TFSI-Systeme konnten, wie bereits erwähnt, von Alkylkettenlängen C3-C8 Peak-Korrelationszeiten der Kationen- und der Anionendynamik ermittelt werden. Im Falle von C1 und C12:TFSI verhinderte die Kristallisation der Proben ein Auswerten des Suszeptibilitätsmaximums. Die Zeitkonstanten sind in Abb. 8.6 dargestellt. Es zeigt sich ein moderater Effekt der Kettenlänge der Alkylgruppe auf die Dynamik der Kationen und Anionen. Die kürzeste Kettenlänge (C3:TFSI) und die längste (C8:TFSI) trennt ein Faktor 3 in der Zeit. Für alle hier gemessenen IL ist die Anionendynamik gleich oder schneller als die der zugehörigen Kationen. Der temperaturabhängige Verlauf der Korrelationszeiten kann sowohl für Kationen als auch Anionen mit einer VFT-Gleichung beschrieben werden. Dies steht im Einklang zu vielen Literaturarbeiten [56, 58, 65, 223, 224, 226] und ist für die Strukturrelaxation eines molekularen Glasbildners auch erwartbar [80]. Befunde eines Arrhenius-förmigen Verlaufs der Korrelationszeiten [237] können auf den limitierten Temperaturbereich der betreffenden Studien zurückgeführt werden. Die Korrelationszeiten aus den Anpassungen der Festfelddaten, errechnet über $\omega \cdot \tau_{\text{peak}} = 0,616$, sind als Sterne in die Abbildung eingefügt. Sie stimmen gut mit den FC-Daten überein und untermauern damit die FC-Datenanalyse. Die zusätzlich gezeigten Ergebnisse für Kation- und Anionendynamik von C8:BF₄ (dunkelblaue Quadrate) zeigen eine deutliche Verlangsamung der IL dieses Aniontyps gegenüber den TFSI-Systemen,

⁵ Eine fundierte Erklärung für das Fehlen eines zusätzlichen Prozesses in der Niederfrequenzflanke von FC-Experimenten steht noch aus. Anhand der Temperaturabhängigkeit eines entsprechenden Beitrags in [65] für C8:BF₄ ist ersichtlich, dass sich dessen Peak-Korrelationszeit für hohe Temperaturen derjenigen der Strukturrelaxation annähert. Bei Raumtemperatur beträgt der Unterschied ca. einen Faktor 10 und könnte daher von der Strukturrelaxation überlagert werden. Ein Vergleich von FC-Messdaten mit einer extrapolierten Aggregat-Suszeptibilität bei 260 K findet sich im Anhang A.3.

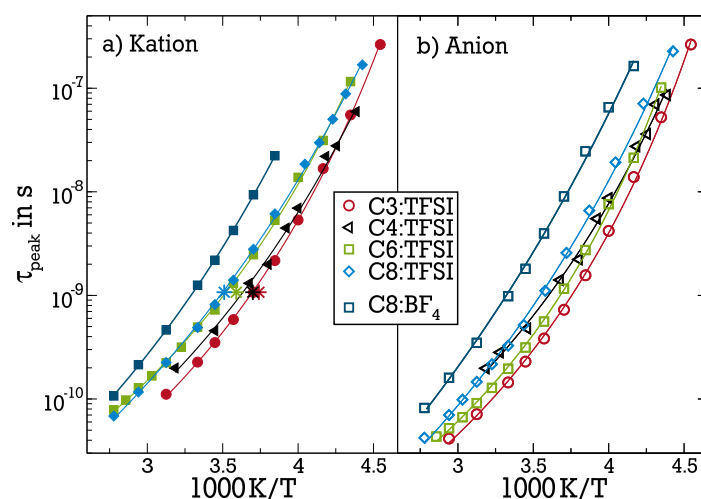


Abb. 8.6: Peak-Korrelationszeiten für a) Kationen und b) Anionen der TFSI-Systeme, ermittelt aus den ^1H - bzw. ^{19}F -FC-Messungen. Die Sterne in Bild a) sind Ergebnisse aus der spektral aufgelösten Auswertung der Festfeld-Daten. Die Linien in beiden Bildern sind VFT-Anpassungen. Zum Vergleich der Dynamik von IL mit verschiedenen Anionen sind Korrelationszeiten der C8:BF_4 -Probe eingefügt (dunkelblaue Quadrate).

entsprechend den Ergebnissen in [65]. Eine Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Reorientierung einiger der untersuchten IL aus FC- und ergänzenden ^2H -NMR-Messungen findet in Kap. 8.4 statt. Dort werden auch die FC-Korrelationszeiten der zwei gemessenen BF_4 -Proben näher diskutiert.

Field-Cycling und Lichtstreuung - Vergleich der Ergebnisse

Zur Einordnung der FC-Ergebnisse werden diese mit Lichtstreu-Experimenten an den gleichen Proben verglichen⁶. Beide Methoden, FC-NMR und LS, messen lokale Reorientierungen über das 2. Legendrepolynom (vgl. Kap. 5.1), Korrelationszeiten sind also direkt vergleichbar. Als Beispiel sind Zeitkonstanten aus LS und FC für C3:TFSI und C6:TFSI in Abb. 8.7 gegenübergestellt. Für beide Proben decken die jeweiligen Methoden allein nicht den gesamten Temperaturbereich ab. Die LS-Daten stammen aus zwei Experimenten, TFPI und PCS. Ersteres misst direkt die Spektraldichte der jeweiligen Proben in der Frequenzdomäne und liefert hier Peak-Korrelationszeiten zwischen 10^{-11} und 10^{-9} s, also im Hochtemperaturbereich. Zweiteres korreliert Photonen in der Zeitdomäne und ist daher auf langsamere Dynamik bei tiefen Temperaturen beschränkt. Der zugängliche Zeitbereich in den gezeigten Messungen liegt zwischen 10^{-6} und 10^3 Sekunden, es ergibt sich daher eine Lücke bei mittleren Korrelationszeiten. Diese wird von den FC-Zeitkonstanten abgedeckt, die vom Hochtemperaturbereich bis ca. 10^{-6} s zugänglich sind. Beide Methoden zeigen übereinstimmende Ergebnisse in den Korrelationszeiten beider Bestandteile der IL. Im Falle der C3:TFSI -Probe besteht sowohl für die Kation- als auch die Aniondaten ein Überlapp zwischen FC- und TFPI- bzw. PCS-Experimenten. Für C6:TFSI sind lediglich kleine Unterschiede der Kationkorrelati-

⁶ Die Daten stammen von F. Pabst der AG Blochowicz, TU Darmstadt, und sind nicht veröffentlicht.

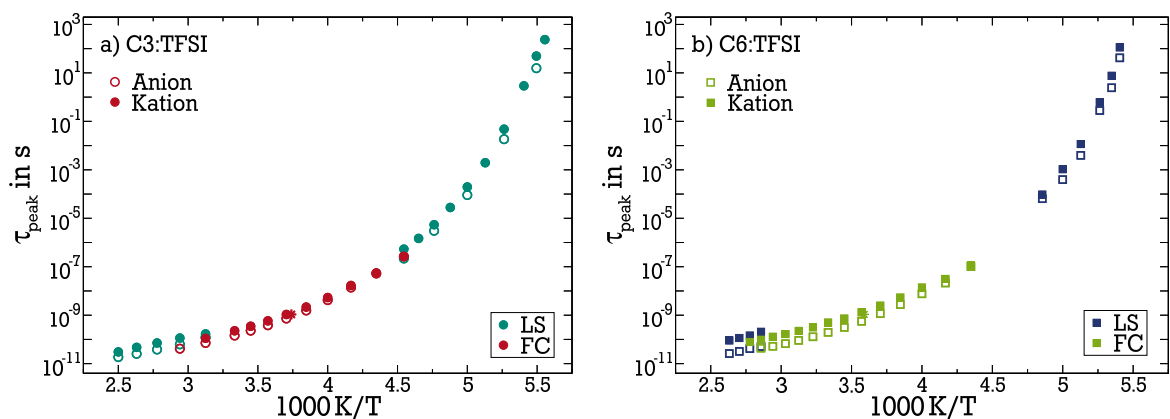


Abb. 8.7: Vergleich von Peak-Korrelationszeiten aus LS und FC für Kation (ausgefüllte Symbole) und Anion (offene Symbole) von a) C3:TFSI und b) C6:TFSI. Die LS-Daten bei hohen Temperaturen stammen aus TFPI-, die bei tiefen aus PCS-Experimenten. Die Sterne sind die gleichen Festfelddaten wie in Abb. 8.6.

onszeiten im Hochtemperaturbereich, also zwischen TFPI- und FC-Daten, zu verzeichnen. Mit der Kombination von LS und FC kann daher die lokale Reorientierung von Kationen und Anionen über 13 Größenordnungen in der Zeit durchgehend beschrieben werden. In beiden Methoden ist die Anionendynamik schneller als die Kationendynamik, im direkten Widerspruch zu einer vorherigen Veröffentlichung von FC-Messungen an C4:TFSI [241]. In dieser wurde jedoch ein komplexes Fitmodell, beruhend auf mehreren Debye-Spektraldichten, verwendet, um $T_1(\omega)$ im gesamten Messbereich anzupassen. Da keinerlei Sekundärprozesse oder heterogene Dynamik der IL einbezogen wurden, ist eine korrekte Abbildung der lokalen Dynamik nicht gegeben.

In Kap. 8.4 werden die Methoden, unter Hinzunahme weiterer NMR-Experimente, erneut über einen deutlich größeren Temperaturbereich verglichen und die (moderaten) Diskrepanzen diskutiert.

Zusammenfassend konnte die lokale Dynamik der untersuchten IL mittels Festfeld-SGR und FC-Relaxometrie über einen dynamischen Bereich von mehreren Größenordnungen charakterisiert werden. Prominente Sekundärprozesse, hervorgerufen durch interne Dynamik sowohl der Kationen (Mobilität der Alkylkette, Methylgruppenrotation) als auch der Anionen (CF_3 -Gruppenbewegung) erschwerten durch ihre Überlagerung der Strukturrelaxation die Analyse der Messdaten. In den Festfelddaten konnten daher die T_1 -Minima des Gesamtsignals nicht ausgewertet werden, spektral aufgelöste Analysen der rigiden C(2)-Protonen erlaubten einen Einblick in die kettenlängenabhängige lokale Dynamik der Kationen. Die Erweiterung der relaxometrischen Analysen mit FC-Experimenten ermöglichte über die Messung der Frequenzabhängigkeit von $T_1(\omega)$ eine Isolierung der Strukturrelaxation aus den NMR-Suszeptibilitäten. Sowohl Kation- als auch Anionendynamik konnten durch Korrelationszeiten im Bereich zwischen 10^{-11} s und 10^{-6} s charakterisiert werden. Die weitgehende Übereinstimmung der Zeitkonstanten von FC- und LS-Experimenten ermöglichte die Bestätigung, dass der FC-Ansatz tatsächlich die strukturelle Relaxation der jeweiligen Moleküle abbildet. Lediglich moderate Unterschiede in den Korrelationszeiten der Kationendynamik sind zwischen beiden Methoden zu verzeichnen. Aus den Niederfrequenzflanken

der ^1H -FC-Masterkurven ergaben sich bei keiner Probe Anzeichen für zusätzliche langsame Reorientierungsprozesse, wie sie Kation-Aggregate hervorrufen könnten.

8.3 Reorientierungsdynamik teildeuterierter IL

Durch Messungen an teildeuterten IL kann der mit ^1H -NMR zugängliche Zeitbereich der beobachtbaren Kationendynamik erweitert werden. Die Kationen der IL sind dazu an der rigiden Imidazol-Kopfgruppe durch Austausch des C(2)-Protons deuteriert, vgl. Kap. 6.2. Interne Dynamiken des Moleküls sind im Beitrag dieser Deuteronenspezies also weitestgehend unterdrückt, wie bereits in Abschnitt 8.2.1 dargelegt. Über die Rotation der C-D-Bindungsvektoren ist damit die strukturelle Reorientierungsdynamik der Kationen zugänglich. Im Detail werden ^2H -Spektren, ^2H -SGR und evolutionszeitabhängige ^2H -STE analysiert. Zudem können Sekundärprozesse, die zu einer zusätzlichen Bewegung der Kopfgruppe führen, anhand von SE-Spektren charakterisiert werden.

8.3.1 Spektren

Zunächst werden NMR-Spektren aller teildeuterten Proben betrachtet. Diese sind jeweils bei Temperaturen deutlich unter dem kalorimetrischen Glasübergang der IL aufgenommen (siehe Literaturangaben in Kap. 8.4). Es ist keine dynamische Verschmälnerung vorhanden. Die resultierenden Pake-Spektren sind in Abb. 8.8 gezeigt. Einzig $\text{C}_4\text{D}_7\text{:BF}_4$ (Abb. 8.8 b)) weist einen Restanteil eines Lorentz-Beitrags auf. Dessen Ursprung ist ungeklärt, ein Messartefakt ist nicht ausgeschlossen. Die Breite des Pake-Anteils ist jedoch nicht beeinträchtigt. Aus dieser kann nach Kap. 4.7 und Gl. (4.31) der Anisotropieparameter δ_Q bestimmt werden. Zusätzlich zu δ_Q ist der Asymmetrieparameter η des EFG für die Form der Pake-Spektren re-

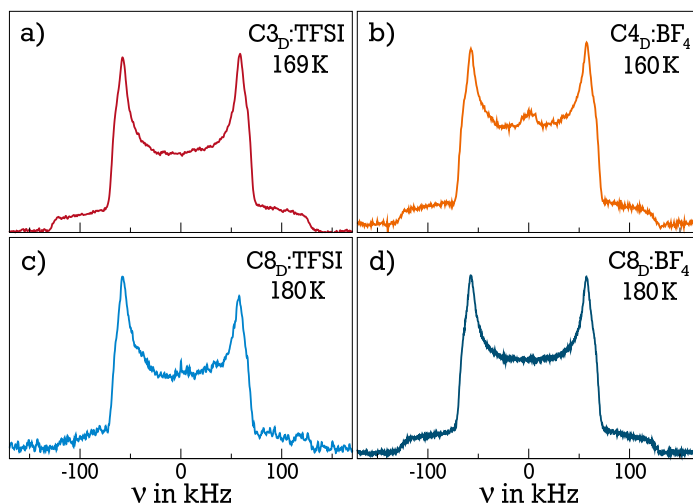


Abb. 8.8: Statische ^2H -Pake-Spektren der teildeuterten IL. Temperaturen sind im jeweiligen Bild vermerkt. Es ergeben sich δ_Q von ca. $2\pi \cdot 125$ kHz (detailliert im Text), alle η sind kleiner als 0,07.

levant. Anpassungen der Spektren in Abb. 8.8 ergab $\eta \leq 0,07$ für alle Proben. Im Folgenden

wird der Asymmetrieparameter daher für Analysen vernachlässigt. Die Anisotropieparameter aller Proben sind in Tab. 8.1 zusammengefasst. Es ergeben sich δ_Q von ca. $2\pi \cdot 125$ kHz, was dem erwarteten Wert einer C-D-Bindung entspricht [113]. Temperaturabhängige ^2H -

	$\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$	$\text{C8}_\text{D}:\text{TFSI}$	$\text{C4}_\text{D}:\text{BF}_4$	$\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$
δ_Q in kHz/ 2π	125,1	123,0	122,8	123,2

Tab. 8.1: Anisotropieparameter δ_Q , abgelesen aus den statischen ^2H -Spektren in Abb. 8.8.

Spektren wurden im Rahmen von [160] ebenfalls aufgenommen, entsprechende Abbildungen finden sich im Anhang A.3. Die Temperaturabhängigkeit der Linienform wurde nicht im Detail ausgewertet.

Variiert man in statischen SE-Spektren die Echozeit t_e , können Rotationen der beobachteten C-D-Bindungen um kleine Winkel aufgelöst werden. Dadurch erhält man Zugang zu Sekundärprozessen, die sich über solche Kleinwinkelreorientierungen des Moleküls äußern [87]. Wie in Kap. 2 bereits erwähnt, zeigen manche Glasbildner für einen Großteil der Moleküle diesen β -Prozess [86]. Die Sensitivität der ^2H -SE-Spektren auf kleinwinklige Bewegung mit

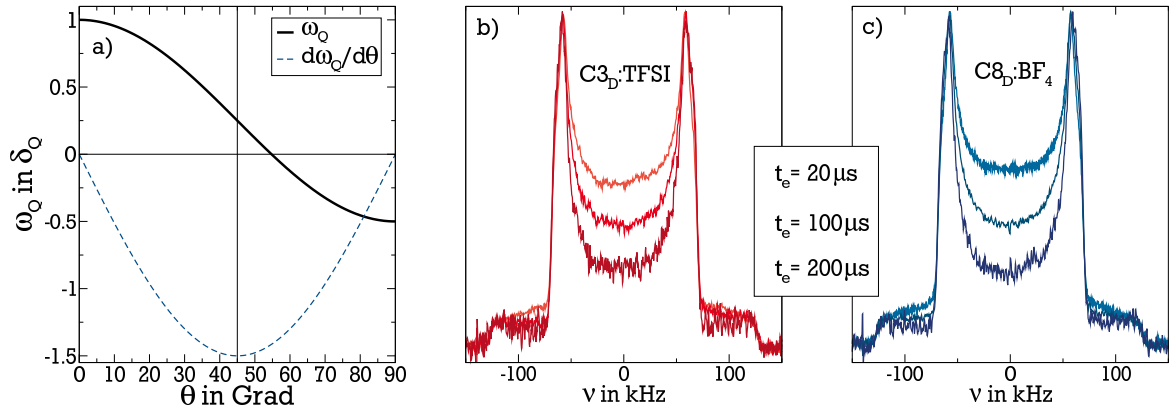


Abb. 8.9: a) Abhängigkeit von ω_Q (in Einheiten von δ_Q) von der Orientierung der C-D-Bindungsachse zum äußeren Magnetfeld nach Gl. (4.31) (schwarze Linie), sowie deren Ableitung (blau gestrichelt). b) und c) zeigen evolutionszeitabhängige ^2H -Spektren von $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ und $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ bei 169,4 K, respektive 180 K. Beides entspricht etwa $T/T_g = 0,9$.

steigendem t_e kann anhand von Gl. (4.31) verdeutlicht werden. Die Evolution der Quadrupolfrequenz hängt bei $\eta = 0$ nur von dem Term $3 \cos^2 \theta - 1$ ab. Dieser ist für den Bereich von $\theta = 0^\circ$ bis $\theta = 90^\circ$ in Abb. 8.9 a) gezeigt (schwarze Linie). Der Verlauf weist bei einer Orientierung von 45° die größte Steigung auf (blaue gestrichelte Linie), hier wirken sich kleine Variationen von θ am stärksten auf die Quadrupolfrequenz aus. Die Randbereiche sind von diesen Winkeländerungen nicht beeinträchtigt. In einem SE-Echo verlieren daher entsprechend C-D-Bindungen mit $\theta = 45^\circ$ schneller an Korrelation und können nicht refokussiert werden. Je länger die Echozeit, desto größer ist der aufakkumulierte Phasenunterschied $\Delta\omega t_e$ und desto höher ist folglich der Korrelationsverlust. Für ein Pake-Spektrum bedeutet dies nach Kap. 4.7 einen Signalverlust in der Mitte zwischen den Pake-Hörnern [87]. Die Form der

statischen ^2H -SE-Spektren ist also echozeitabhängig, wenn die betrachteten Moleküle Rotationsdynamik zeigen. Bei Temperaturen kleiner als T_g können nur Sekundärprozesse den Korrelationsverlust der Quadrupolfrequenzen verursachen, da dort die strukturelle Relaxation Größenordnungen langsamer als die Aufnahmezeit des Spektrums ist. Echozeitabhängige Spektren für $\text{C}_3\text{D}_3\text{:TFSI}$ und $\text{C}_8\text{D}_8\text{:BF}_4$ sind in Abb. 8.9 a) und b) für eine Temperatur von $T_g/T \approx 0,9$ gezeigt. Die Echozeit beträgt jeweils 20, 100 und 200 μs . Es ist ein deutlicher Signalverlust in der Mitte beider Spektren zu verzeichnen, der mit t_e zunimmt. Glasbildner ohne ausgeprägten β -Prozess, wie Glyzerin, zeigen dieses Verhalten nicht [87]. Neben der Strukturrelaxation zeigt die lokale Dynamik der Kationen also einen Sekundärprozess, was bereits in früheren Veröffentlichungen beobachtet wurde [164]. Dessen Bewegungsmechanismus besteht für die untersuchten Systeme aus einer kleinwinkligen Reorientierung der Kationen. Nach dem hohen Signalverlust zu schließen ist ein großer Teil der Moleküle daran beteiligt. Die t_e -abhängigen Spektren der IL ähneln denen typischer Typ B Glasbildner wie Toluol [87]. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit ^{13}C -NMR-Messungen von T. Endo und S. Sen, die einen Rotationsbeitrag aller C-Atome auch im Glaszustand von $\text{C}_4\text{:TFSI}$ finden und diesen dem β -Prozess zuschreiben [234]. Nähere Informationen aus den Spektren lassen sich durch Simulationen der molekularen Dynamik gewinnen [87], erfordern aber auch nähere Kenntnisse über die relevanten Korrelationszeiten des Sekundärprozesses. An späterer Stelle (Kap. 8.3.3) wird die t_e -Abhängigkeit der ^2H -Spektren erneut aufgegriffen. Im nächsten Abschnitt wird jedoch zunächst die strukturelle Reorientierung der Kationen mittels ^2H -SGR-Messungen näher beleuchtet.

8.3.2 Spin-Gitter-Relaxation

Alle ^2H -SGR-Zeiten der teildeuterierten IL wurden mittels SE-Pulsfolge mit vorangestellter Saturation bei einer ^2H -Resonanzfrequenz von ca. 46,1 MHz in *Mathilda* gemessen. Dabei bildet T_1 die Rotationsdynamik der Deuteronen an der C(2)-Position ab. Da diese direkt mit der Kopfgruppe verbunden sind, wird auch die Rotation des gesamten Kations betrachtet. Durch die kleine DD-WW der ^2H -Atome und ihre geringe Konzentration in der Probe sind Einflüsse von Spindiffusion im Vergleich zu den ^1H -Daten deutlich abgeschwächt. Die erhaltenen T_1 -Daten können daher stringenter interpretiert werden. Insbesondere ist zu erwarten, dass auftretende T_1 -Minima wohldefiniert im Sinne des dynamischen Ursprungs sind. Messdaten der SGR für die untersuchten TFSI- und BF_4 -Systeme mit jeweils kurzer (C3, C4) und langer Alkylkette (C8) sind in Abb. 8.10 dargestellt. Für alle Probensysteme zeigt sich ein T_1 -Minimum im betrachteten Temperaturbereich. Dabei ist das Minimum der IL mit jeweils kürzerer Alkylkette zu tieferen Temperaturen verschoben. Mit $\omega \cdot \tau_{\text{peak}} = 0,616$ folgt daraus eine schnellere lokale Dynamik der IL mit kleinerem Kation. Die Höhe aller T_1 -Minima weicht von der eines Debye-Bewegungsprozesses mit gleicher Kopplungskonstante ab (gestrichelte Linien in Abb. 8.10 entsprechen $\delta_Q = 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$). Die zugrundeliegenden Korrelationsfunktionen der beobachteten lokalen Bewegung sind also deutlich nicht-exponentieller Natur. Dieser Befund ist typisch für die heterogene Strukturrelaxation in glasbildenden Systemen [72]. Zudem sind die T_1 -Minima der Kationen mit längerer Alkylkette gegenüber den kleineren Kationen verbreitert, woraus übereinstimmend mit den ^1H -FC-Analysen der BF_4 -Systeme eine heterogenere lokale Dynamik der IL mit größeren Kationen folgt. Alles in allem weisen diese Befunde stark darauf hin, dass mit ^2H -SGR-Messungen die strukturelle Relaxa-

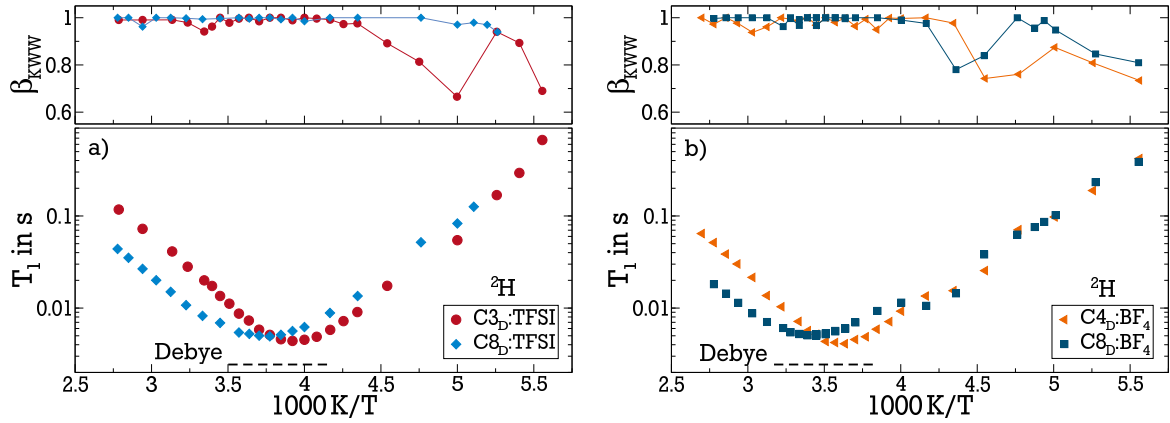


Abb. 8.10: ^2H -SGR-Messungen an den teildeutერიerten IL bei einer Resonanzfrequenz von ca. 46,1 MHz, aufgetragen über die reziproke Temperatur. a) T_1 von C3_D :TFSI und C8_D :TFSI. b) T_1 von C4_D : BF_4 und C8_D : BF_4 . Die gestrichelten Linien geben jeweils die Höhe des T_1 -Minimums einer Debye-Spektraldichte mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$ an. Die Teilbilder zeigen den temperaturabhängigen Streckungsparameter β_{KWW} der Magnetisierungskurven aller Proben.

tion der IL beobachtet wird. Dies wird im Folgenden anhand von Korrelationszeiten bestätigt. Unter Annahme eines Modells für die Form der Spektraldichte $J(\omega)$ können, mit den Anisotropieparametern aus dem vorangegangenen Abschnitt und Gl. (4.41), aus den SGR-Daten Korrelationszeiten errechnet werden. Der zusätzliche Breitenparameter eines Fitmodells aus Kap. 4.5 wird über die Höhe des T_1 -Minimums bestimmt. Dipolare und damit intermolekulare WW müssen nicht berücksichtigt werden, für die Analyse wurde eine CD-Spektraldichte gewählt. Die Wahl ist in Anbetracht der Befunde in Kap. 8.2.2 und Ergebnissen in der Literatur sinnvoll [65], und entspricht auch der spektralen Form der Strukturrelaxation vieler anderer Glasbildner [69, 72–74]. Resultierende Breitenparameter β_{CD} sind $\beta_{\text{C3}} = 0,32$ und $\beta_{\text{C8}} = 0,28$ für die TFSI-Systeme, sowie $\beta_{\text{C4}} = 0,39$ und $\beta_{\text{C8}} = 0,26$ für die BF_4 -Systeme. Damit liegt bei echt heterogener Dynamik eine breite Verteilung der Korrelationszeiten vor. Bemerkenswerterweise entsprechen die gefundenen β_{CD} der BF_4 -Systeme denen der FC-Anpassungen in Kap. 8.2.2. Beide Methoden beschreiben somit konsistent die strukturelle Relaxation. Die Korrelationszeiten werden lediglich in dem Temperaturbereich ausgewertet, in dem die Magnetisierungskurven monoexponentiell verlaufen. Deren KWW-Streckungsparameter sind in den Teilbildern von Abb. 8.10 aufgetragen. In diesem Bereich sind die Systeme ergodisch, der α -Prozess mittelt die Rotationsdynamik auf der Zeitskala von T_1 aus. Zu tieferen Temperaturen dominieren Sekundärprozesse, wie bereits anhand der ^2H -Spektren gezeigt. Die mit obigen Parametern errechneten Korrelationszeiten sind als τ_{peak} in Kap. 8.4 zusammen mit weiteren NMR-Daten abgebildet und werden dort diskutiert.

Zusätzlich kann die temperaturabhängige Höhe der SE-Signale über den Reduktionsfaktor (RF) analysiert werden. Wie in Kap. 4.9 bereits erwähnt, rephasieren die Beiträge von C-D-Bindungen nicht, deren Rotationsbewegungen eine Korrelationszeit von $\tau \approx 1/\delta_Q$ aufweisen. Es ergibt sich daher, abhängig von der jeweiligen lokalen Dynamik, bei der korrespondierenden Temperatur ein Minimum der gemessenen Echoamplitude jeder Probe. Dieser Temperatur lässt sich eine entsprechende Korrelationszeit zuordnen. In Abb. 8.11 sind die auf

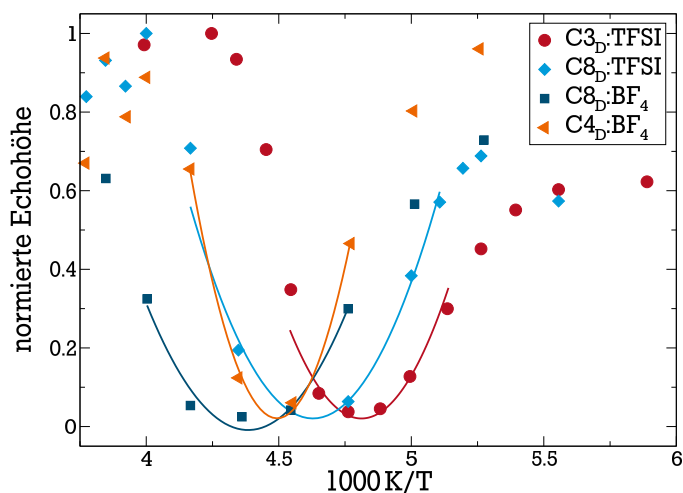


Abb. 8.11: Temperaturabhängige ^2H -SE-Höhen von $\text{C}_3\text{D}/\text{C}_8\text{D}:\text{TFSI}$ und $\text{C}_4\text{D}/\text{C}_8\text{D}:\text{BF}_4$. Die Signalhöhen weisen jeweils ein Minimum auf, welches durch eine Parabel angepasst ist (Linien).

den Maximalwert normierten Echohöhen für ein festes t_e gezeigt. Die sich ergebenden Minima sind mit Parabeln angepasst. An der Position der Minima ist zu erkennen, dass die Proben mit kleinerem Kation erst bei tieferen Temperaturen verlangsamen. Auch weisen die TFSI-Systeme jeweils eine schnellere Dynamik auf als die BF_4 -Systeme. Die RF-Analyse liefert also qualitativ gleiche Ergebnisse wie die der SGR-Messungen. Bei allen vermessenen IL ist das Minimum der Echoamplitude fast bei Null, das Messsignal ist dort also sehr schwach. Somit ergibt sich ein schlechteres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis in diesem Temperaturbereich und einhergehend eine größeren Streuung der T_1 in Abb. 8.10. Den Minimumstemperaturen wird mit den jeweiligen Anisotropieparametern aus Kap. 8.3.1 eine Peak-Korrelationszeit zugewiesen. Gewonnene Zeitkonstanten sind aufgrund der wenigen Datenpunkte im Minimumsbereich mit einer größeren Temperaturunsicherheit behaftet, die auf $\pm 5\text{ K}$ abgeschätzt wird. Die Peak-Korrelationszeiten der RF-Analyse werden in Kap. 8.4 zusammen mit allen weiteren Ergebnissen der NMR-Messungen diskutiert.

8.3.3 Stimulierte-Echo-Messungen

Mit ^2H -STE-Messungen ist die langsame Rotationsdynamik der Kationen zugänglich. Resultierende Korrelationszeiten der STE-Experimente sind für langsame Dynamik durch die SGR beschränkt, die den Signalabfall bei langen Zeiten dominiert. Für kurze Korrelationszeiten findet schon ein Korrelationsverlust der Quadrupolfrequenzen während t_e statt. Für alle teildeutierten IL wurde die Temperaturabhängigkeit der Rotationsdynamik mit Zeeman-STE-Messungen charakterisiert, diese messen direkt $C_2^{\text{cc}}(t_m)$ (vgl. Kap. 4.6). Ein Beispiel solcher temperaturabhängiger Korrelationsfunktionen bei einer Evolutionszeit von $6\mu\text{s}$ ist anhand von $\text{C}_8\text{D}:\text{TFSI}$ in Abb. 8.12 gezeigt. Die Korrelationsabfälle schieben mit höherer Temperatur deutlich zu kürzeren Abfallzeiten, zeigen dort also schnellere lokale Dynamik. Diese wird durch eine Anpassung der Kurven mit Gl. (4.61) quantifiziert. Im gezeigten Temperaturfenster von 10 K ergeben sich für $\text{C}_8\text{D}:\text{TFSI}$ Peak-Korrelationszeiten von 0,7 ms bis 0,8 s. Die

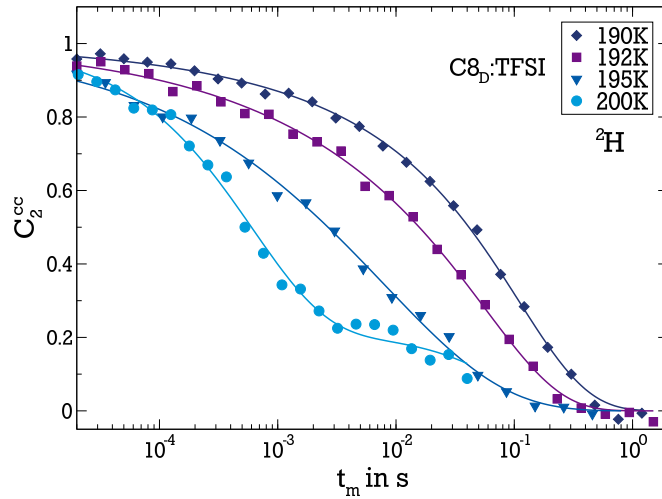


Abb. 8.12: ^2H -Zeeman-STE-Zerfälle für $\text{C8}_\text{D}:\text{TFSI}$ im Temperaturbereich von 190 bis 200 K, jeweils aufgenommen bei $t_e = 6 \mu\text{s}$. Die Kurven sind mit Gl. (4.61) angepasst (Linien) und auf den Plateauwert des Fits bei kurzen Zeiten normiert.

starke Verlangsamung der lokalen Dynamik ist durch das VFT-Verhalten der Kationendynamik bedingt, was bereits in Kap. 8.2.2 beobachtet wurde. Die Streckungsparameter der Anpassung für die drei tiefsten Temperaturen liegen zwischen $\beta_{\text{KWW}} = 0,32$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,38$, die Korrelationsfunktionen sind also signifikant gestreckt, typisch für die heterogene Dynamik von Glasbildnern [72]. Die höchste Temperatur weist mit $\beta_{\text{KWW}} = 0,68$ einen deutlich höheren Streckungsparameter auf, hervorgerufen durch den hohen Anteil an Korrelationsverlusten außerhalb des dynamischen Zeitfensters des Experiments aufgrund schneller Kationendynamik [253]. Das Plateau im STE-Zerfall bei dieser Temperatur ist ein Messartefakt der verwendeten 4-Pulsfolge, hervorgerufen durch molekulare Dynamik während den Echozeiten [253]. Alle weiteren teildeutierten Proben zeigen eine sehr ähnliche Form der Korrelationsfunktionen. Zur Auswertung von Korrelationszeiten wurde jeweils $C^{\text{cc}}(t_m)$ für eine Evolutionszeit von $6 \mu\text{s}$ angepasst und die resultierenden τ_{KWW} in Peak-Korrelationszeiten umgerechnet. Zur Anpassung wurden die SGR-Parameter aus dem vorigen Abschnitt übernommen. Die Zeitkonstanten werden ebenfalls zusammen mit denen der anderen durchgeführten ^2H -Experimenten in Kap. 8.4 diskutiert.

Evolutionszeitabhängige Reorientierung

Wie bereits in Kap. 4.6 dargelegt, ermöglicht die Analyse der Evolutionszeitabhängigkeit der ^2H -STE-Experimente tiefe Einblicke in den Mechanismus der molekularen Rotationsdynamik [72, 113, 129]. Zu diesem Zweck wurden für $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ und $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ jeweils Zeeman-STE-Abfälle (Z-STE, cc) mit Evolutionszeiten t_e im Bereich von 2 bis $40 \mu\text{s}$ bei 192 K, respektive 202,5 K aufgenommen. Ergänzend gibt es für $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ Spin-Alignment-Messungen (SA-STE, ss) für t_e im Bereich von 2 bis $6 \mu\text{s}$ bei gleicher Temperatur. Beide evolutionszeitabhängigen STE-Zerfälle von $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ sind in Abb. 8.13 für kurze Evolutionszeiten gezeigt. Im direkten Vergleich sind deutlich die unterschiedlichen Formen beider Echo-Experimente bei gleichem t_e erkennbar (vgl. Gl. (4.60)). Die gemessenen Korrelationsfunktionen $C_2^{\text{cc}}(t_m)$ und $C_2^{\text{ss}}(t_m)$

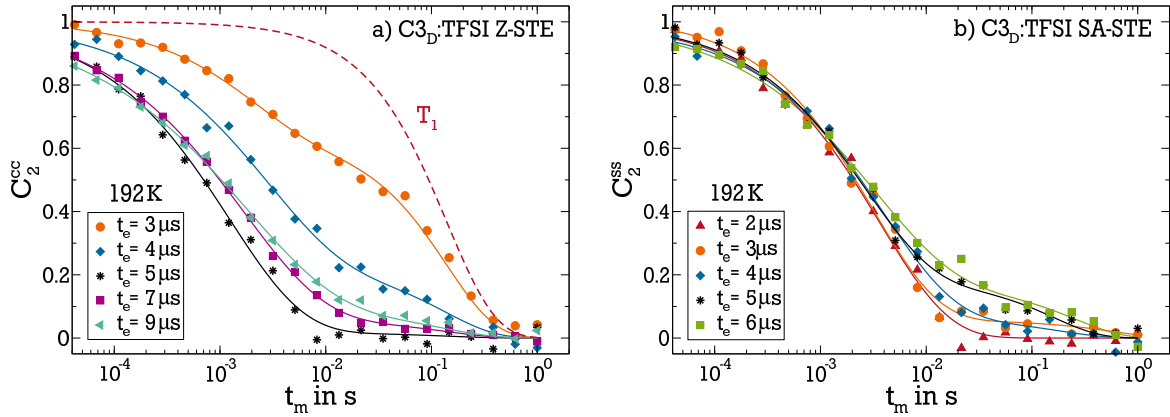


Abb. 8.13: a) Evolutionszeitabhängige Z-STE-Zerfälle für $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ bei 192 K, die t_e sind in der Legende angegeben. Die Linien sind Anpassungen nach Gl. (4.61). Zusätzlich ist der T_1 -Abfall eingezeichnet. b) Evolutionszeitabhängige SA-STE-Zerfälle für $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ bei 192 K, die t_e sind in der Legende angegeben. Die Linien sind Anpassungen nach Gl. (4.61). Die Echohöhen sind jeweils auf die Anfangsmagnetisierung des Fits normiert.

werden mit Gl. (4.61) angepasst. Für die Z-STE-Messungen kann T_1 aus den SGR-Messungen als fester Parameter übernommen werden. Im Falle der SA-STE Messungen fallen die STE-Kurven mit der Relaxationszeit $T_{1,0}$, der SGR-Zeit der Alignment-Ordnung, während der Mischzeit ab. Diese Zeitkonstante kann nicht in unabhängigen Experimenten gemessen werden und wird deshalb als globaler Fitparameter verwendet [129]. Daraus ergeben sich die Fitparameter der Anfangsmagnetisierung M_0 und der Restkorrelation F_∞ , die in Abb. 8.14 dargestellt sind. Zusätzlich zu den jeweiligen Fitparametern sind, für eine Kopplungskonstante von $\delta = 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$, simulierte F_0 und F_∞ gezeigt (vgl. Kap. 4.6). Die Simulation erfolgte anhand von C-Skripten von M. Vogel für eine isotrope Rotationsdiffusion der C-D-Bindung. Aus Ermangelung an Messdaten für die Anfangsmagnetisierung bei $t_e = 0$ ist deren Höhe auf das erste Minimum der Simulationsdaten normiert und entspricht somit F_0 . Das Verhalten der Restkorrelation entspricht für beide IL der theoretischen Vorhersage von isotroper Rotation. Für kurze Evolutionszeiten ist dies auch für die Anfangsmagnetisierung der Fall, diese wird bei längeren Zeiten von Relaxationseffekten gedämpft. Effekte dieser Art sind in den Simulationsskripten nicht berücksichtigt, was die Diskrepanzen zwischen Experiment und Berechnung für F_0 erklärt. Aufgrund der Teildeuterierung ist das absolute Signal der Proben gering, was zu einem hohen Zeitaufwand der t_e -abhängigen Messungen führt. Die Betrachtungen beschränken sich daher nur auf die zwei dargestellten IL und einen Evolutionszeitenbereich bis $40 \mu\text{s}$. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass für beide gemessenen IL die Kationen in ^2H -STE-Messungen freie isotrope Rotationsdiffusion zeigen. Es liegen keine Anzeichen für eine Anisotropie der Bewegung vor, wie man sie für eine (stabile) Aggregatsbildung eines relevanten Anteils an Kationen erwarten könnte.

Ferner sollen die sich ergebenden evolutionszeitabhängigen Peak-Korrelationszeiten $\tau_{\text{peak}}^{\text{cc}, \text{ss}}(t_e)$ betrachtet werden. Diese sind für beide diesbezüglich untersuchten IL in Abb. 8.15 a) gezeigt. Es sind deutliche Unterschiede in der t_e -Abhängigkeit der τ^{cc} beider IL erkennbar, die Korrelationszeiten von $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ weisen einen steilen Anstieg zu kurzen Evolutionszeiten auf.

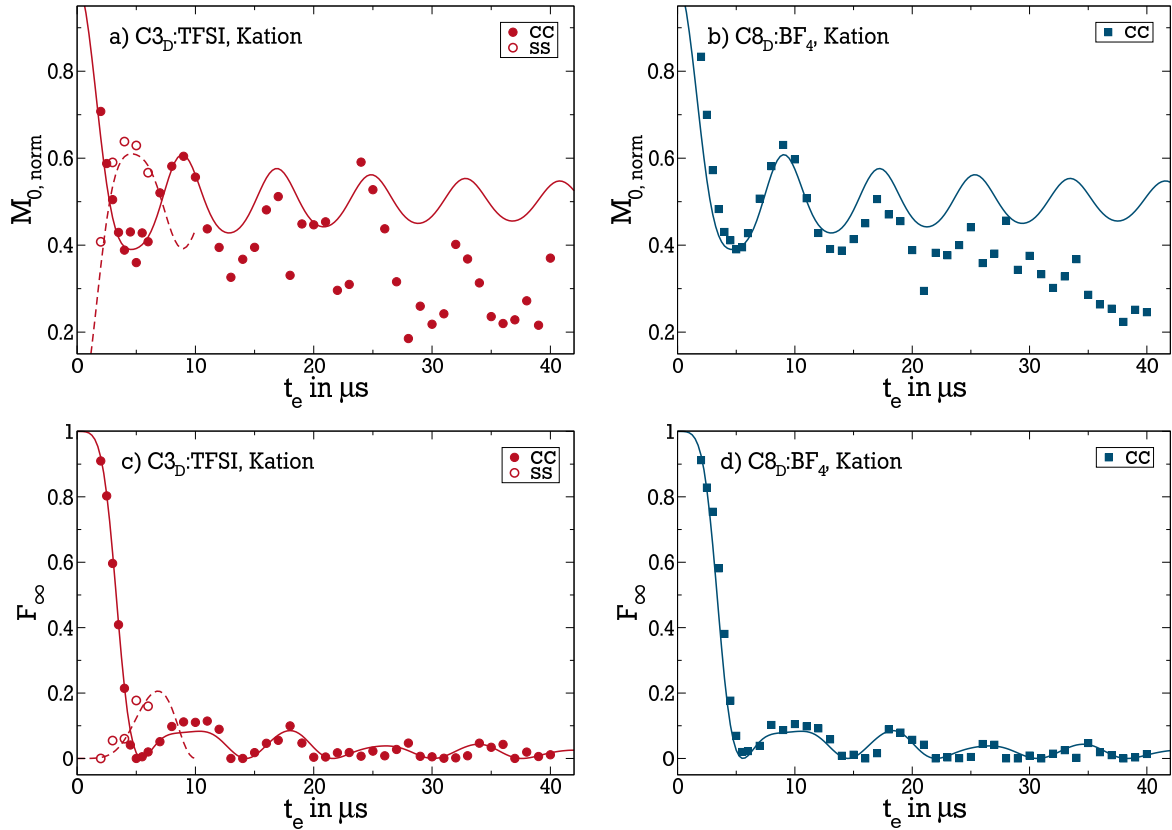


Abb. 8.14: Normierte Anfangsmagnetisierung $M_{0, \text{norm}}$ und Restkorrelation F_{∞} der evolutionszeitabhängigen Z-STE- und SA-STE-Messungen an $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ (a) und c)) sowie der Z-STE-Messungen an $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ (b) und d)). Die Linien sind Simulationsdaten der entsprechenden Größen, berechnet mit C-Skripten von M. Vogel.

Beide $\tau^{\text{cc}}(t_e)$ nähern sich einem Plateauwert von $\tau^{\text{cc}}(t_e \rightarrow \infty) \approx 0,3 \text{ ms}$ für lange Evolutionszeiten. Der Unterschied der Korrelationszeiten einer Probe bei verschiedenen t_e beträgt bis zu zwei Größenordnungen. Eine Einordnung der Z-STE-Daten mit Hinblick auf τ_c (Korrelationszeit von $C_2(t)$, vgl. Kap. 4.6) ist demnach essentiell für den späteren Vergleich mit Literaturdaten. Der KWW-Streckungsparameter der jeweiligen Korrelationsfunktionen ändert sich ebenfalls mit t_e , für lange Evolutionszeiten wird er konstant und beträgt $\beta_{\text{C3}} \approx 0,4$ bzw. $\beta_{\text{C8}} \approx 0,35$. Das $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ -System zeigt etwas größere Nichtexponentialitäten und daher eine heterogenere Dynamik.

Nach [72] entspricht τ_c den Zeitkonstanten der SA-STE für hinreichend kurze t_e . Daher sind $\tau^{\text{ss}}(t_e \rightarrow 0)$ für $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ in Abb. 8.15 a) hinzugefügt. Für $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ sind lediglich Korrelationszeiten aus Z-STE-Messungen für die jeweiligen Evolutionszeiten verfügbar.

Folgt man der Abschätzung von [130], sind die verwendeten t_e der SA-STE-Experimente an $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ hinreichend kurz, um $\tau_{\text{ss}}(t_e) = \tau_c$ anzunehmen (siehe auch Kap. 4.6). Die erhaltenen $\tau^{\text{ss}}(t_e)$ sind annähernd konstant und werden zu $\tau_c = 4,5 \text{ ms}$ gemittelt. Die gemittelten Zeitkonstanten der SA- und Z-STE-Messungen für $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ unterscheiden sich bei kleinen Evolutionszeiten mit einem Faktor von ca. 1,6 nur geringfügig voneinander. Es liegt daher nahe, dass sich in guter Näherung die $\tau^{\text{cc}}(T)$ aller Proben für kurze Evolutionszeiten nur wenig von $\tau_c(T)$ unterscheiden. Die vorhandenen Unterschiede sind bei den Vergleichen in

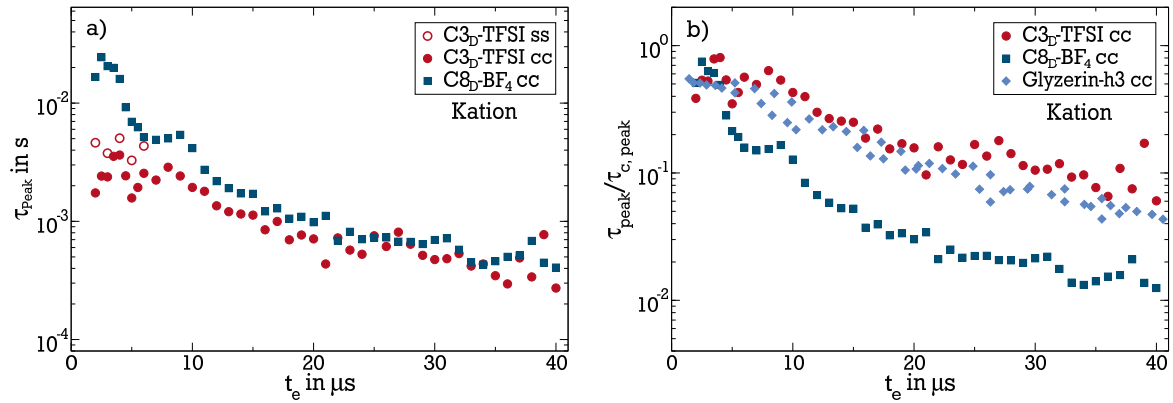


Abb. 8.15: Evolutionszeitabhängige ^2H -STE-Messungen an $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ und $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$, die Anisotropieparameter betragen $\delta_{\text{C3}} = 2\pi \cdot 125,6 \text{ kHz}$ und $\delta_{\text{C8}} = 2\pi \cdot 123,2 \text{ kHz}$.
a) Peak-Korrelationszeiten $\tau^{\text{cc}}(t_e)$ (ausgefüllte Kreise) und $\tau^{\text{ss}}(t_e)$ (offene Kreise) von $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ bei 192 K, sowie $\tau^{\text{cc}}(t_e)$ von $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ (Quadrate) bei 202,5 K.
b) Normierte Korrelationszeiten (siehe Text) der Proben im Vergleich zu Glyzerin-h3-Daten aus [129] (blaue Diamanten). Die Literaturdaten wurden in Peak-Korrelationszeiten umgerechnet und mit $\tau_{c, \text{peak}}$ normiert.

Kap. 8.4 über mehr als 10 Größenordnungen in der Zeit vernachlässigbar. Zur Skalierung der Korrelationszeiten von $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ wird, in Ermangelung von SA-STE-Daten, der gleiche Faktor zwischen $\tau^{\text{cc}}(t_e)$ und τ_c im konstanten Bereich bis $4 \mu\text{s}$ angenommen. Die Korrelationszeiten beider IL wurden demzufolge für den Literaturvergleich mit [129] in Abb. 8.15 b) auf das Mittel der Anfangswerte von $\tau^{\text{cc}}(t_e) \cdot 1,6$ ($\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$), respektive τ_c ($\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$) normiert. In [129] wird die Sprungwinkelverteilung des α -Prozesses für Glyzerin anhand von $\tau(t_e)$ bestimmt (siehe auch Kap. 4.6). Die normierten Korrelationszeiten von $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ entsprechen, zu leicht höheren Werten verschoben, im Wesentlichen dem Verlauf der Korrelationszeiten von Glyzerin. Die von $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ sind für lange Evolutionszeiten deutlich kürzer. Unter der Annahme eines einzelnen Sprungwinkels der Reorientierung und Gl. (4.62) ergibt sich damit für $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ $\varphi_{\text{C8}} \approx 5,2^\circ$ und für $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ $\varphi_{\text{C3}} \approx 11,5^\circ$ als Sprungwinkel. In [129] wird diesbezüglich für Glyzerin $\varphi_{\text{G}} \approx 8^\circ$ gefunden. Die Annahme eines einzelnen ausgezeichneten Sprungwinkels ist stark vereinfacht, Simulationen mit Verteilungen von Sprungwinkeln ändern die Form der t_e -abhängigen Korrelationszeiten deutlich. Die oben bestimmten Winkel sind daher als Anhaltspunkte zu verstehen. Dessen ungeachtet findet sich für $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ ein deutlich anderer Bewegungsprozess der mikroskopischen Reorientierung als für $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$, mit kleinschrittigeren elementaren Bewegungsabläufen.

Der beobachtete Unterschied zwischen $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$ und $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ kann verschiedene Ursachen haben. Beispielsweise kann die strukturelle Relaxation fundamental verschieden sein, d. h. die Reorientierung des gesamten Kations erfolgt für $\text{C8}_\text{D}:\text{BF}_4$ anders als für $\text{C3}_\text{D}:\text{TFSI}$. Oder es besteht ein unterschiedlicher Einfluss der in Kap. 8.3.1 beobachteten Sekundärrelaxation bei den Temperaturen der STE-Messungen. Um dieser Fragestellung nachzugehen, sollen für beide IL bei den Temperaturen der STE-Messungen t_e -abhängige ^2H -SE-Spektren aufgenommen werden. Da sowohl die strukturelle Relaxation, als auch die Sekundärprozesse kleinwinklige Bewegung zeigen, sollte die Form der Spektren eine Abhängigkeit von der

Evolutionszeit aufweisen⁷. Dominiert die durch STE-Messungen beobachtete molekulare Reorientierung auch die Form der Spektren, werden aufgrund der verschiedenen $\tau(t_e)$ -Kurven Unterschiede in der Spektrenform beider Proben erwartet.

Die entsprechenden Messungen wurden für $t_e = 20, 50$ und $100 \mu\text{s}$ zu den angegebenen Temperaturen durchgeführt und sind in Abb. 8.16 a) und b) dargestellt. Es zeigt sich bei

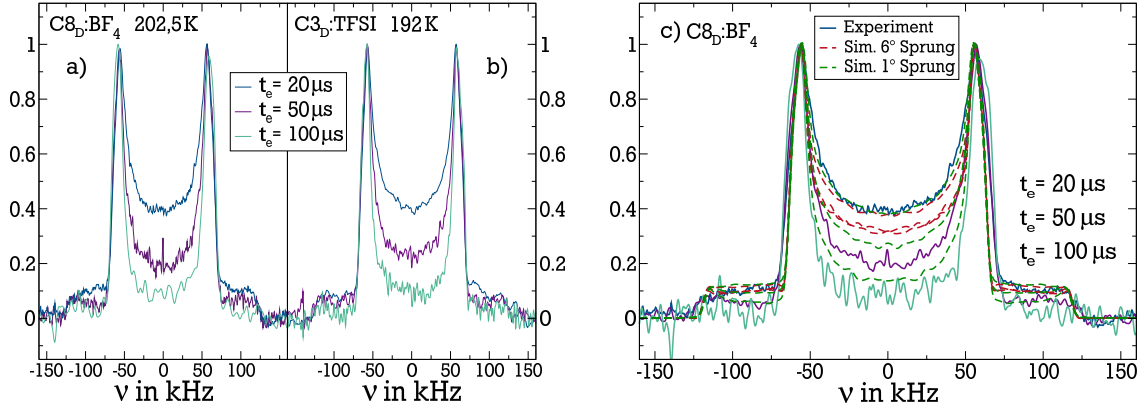


Abb. 8.16: a) und b) Evolutionszeitabhängige ^2H -Spektren von $\text{C}_3\text{D}_3\text{TFSI}$ und $\text{C}_8\text{D}_8\text{BF}_4$ für $t_e = 20, 50$ und $100 \mu\text{s}$. Die Temperaturen entsprechen denen der t_e -abhängigen STE-Messungen. c) ^2H -Spektren von $\text{C}_8\text{D}_8\text{BF}_4$ mit Spektren aus RW-Simulationen eines isotropen Zufallssprungs mit festem Sprungwinkel (6° und 1°) für die entsprechenden Evolutionszeiten.

beiden Proben ein Abfall der Signalintensität in der Mitte des Spektrums. Entgegen der Vermutung, dass sich das Verhalten aus Abb. 8.15 b) direkt in den Spektren äußert, sind die jeweiligen Signalabnahmen der Mitte der Pake-Form nahezu identisch. Die Interpretation der Zeitabhängigkeit der ^2H -Spektren erfordert tiefergehende Informationen über den Einfluss der vorliegenden Bewegung der Kationen auf die Spektrenform. Im Folgenden soll überprüft werden, ob die vorliegende Spektrenform durch eine isotrope Reorientierung der Kationen mit den erhaltenen mittleren Sprungwinkeln verursacht werden kann.

Dazu wurden zusätzlich Random-Walk-Simulationen (RW-Simulationen) der Molekülreorientierungen durchgeführt und die ^2H -Spektren daraus errechnet [86]. Hierzu wurde in bestehenden C-Skripten von M. Vogel eine KWW-Verteilung von Korrelationszeiten implementiert, die jeweils der gemessenen KWW-Funktion des Korrelationsabfalls der STE entspricht. Diese Korrelationszeitenverteilungen liegen der Simulation einer zufälligen, isotropen Reorientierung mit festem Sprungwinkel φ zugrunde. Mit den nötigen Parametern (Sprungwinkel, β_{KWW} der Korrelationsfunktion, τ_c und dem Anisotropieparameter δ) kann für eine beliebige Anzahl N von C-D-Bindungen ein entsprechender RW auf einer Kugelschale berechnet werden. Nach jedem τ_{jump} , zufällig aus der KWW-Verteilung ausgewählt, ändert sich der Raumwinkel θ eines vorher präparierten Vektors entsprechend φ in eine zufällige Richtung. Damit ändert sich auch ω_Q , Korrelation geht verloren. Es finden solange Sprünge statt, bis die Summe der τ_{jump} gleich der Länge des Zeitsignals in SE-Messungen ist. Danach wird das Spektrum über die Summe aller N Durchläufe ermittelt. Durch den Vergleich mit simulierten

⁷ Ein grundlegender Unterschied zu Kap. 8.3.1 ist, dass die Spektren bei Temperaturen deutlich höher als T_g aufgenommen wurden. Es findet im Rahmen der strukturellen Relaxation Bewegung der Kationen auf der Zeitskala von τ_c im Millisekundenbereich statt, die das SE-Spektrum zusätzlich beeinflussen kann.

Spektren auf Grundlage der gemessenen Rotationsdynamik der Proben soll der Einfluss des α -Prozesses auf die Spektren herausgearbeitet werden.

Am Beispiel von $\text{C}_8\text{D}_2\text{:BF}_4$ sind die Ergebnisse der Simulationen (gestrichelte Linien) im Vergleich zu den Messdaten in Abb. 8.16 c) gezeigt. Als Sprungwinkel wurde 6° , ähnlich zu dem Befund der STE-Messungen, bzw. 1° gewählt, mit Sprungzeiten die sich über Gl (4.62) aus der Verteilung der Korrelationszeiten ergeben. Die Spektren bei kurzen t_e können jeweils gut beschrieben werden. Leichte Diskrepanzen in der Breite der Pake-Hörner sind vorhanden. Es wurde jedoch ohne Asymmetrieparameter simuliert, sodass hier Potential zur Verbesserung der Ergebnisse besteht. Fokus der Simulationen liegt allerdings auf der Signalabnahme in der Mitte der Spektren bei Erhöhung von t_e . Für lange t_e entsprechen die Simulationen für einen Sprungwinkel von 6° nicht mehr den Messdaten, mit diesem mittleren Sprungwinkel kann der Signalabfall in den Spektren nicht reproduziert werden. Die deutlich bessere Übereinstimmung der Simulationen bei $\varphi = 1^\circ$ legt nahe, dass für die betrachteten IL ähnlich zu Glyzerin in [129] eine Verteilung von Sprungwinkeln angesetzt werden muss. Für Glyzerin finden Böhmer et al. eine solche Verteilung, die aus einem großen Anteil von $2\text{-}3^\circ$ -Sprüngen und einem geringen Anteil an Großwinkelsprüngen besteht. Im Falle der IL könnte das bedeuten, dass die SE-Spektren auf diese Kleinwinkelanteile der Sprungwinkelverteilung sensitiv sind, die STE-Messungen jedoch auf die gesamte Verteilung. Dies würde die unterschiedlichen Befunde der STE-Messungen bei gleicher Form der SE-Spektren für $\text{C}_3\text{D}_2\text{:TFSI}$ und $\text{C}_8\text{D}_2\text{:BF}_4$ erklären. Inwieweit den molekularen Reorientierungen der α - oder β -Prozess zugeordnet werden kann, und ob einer dieser Prozesse bei einem der NMR-Experimente dominiert, müsste durch weitere Random-Walk-Simulationen geklärt werden. Generell sollte ein entsprechendes Modell beide experimentellen Befunde, sowohl der STE-, als auch der SE-Messungen, beschreiben können. Solche Simulationen konnten aus Zeitgründen im Rahmen der Dissertation nicht durchgeführt werden.

8.4 Analyse der strukturellen Relaxation mit verschiedenen Methoden

Die in den vorangegangenen Abschnitten ermittelten Korrelationszeiten aus ^2H -Festfeld- (SGR, STE, RF) und ^1H -FC-Messungen sollen hier verglichen werden. Konkret kann anhand der Übereinstimmung mit ^2H -Korrelationszeiten entschieden werden, ob die FC-Messungen die strukturelle Relaxation widerspiegeln. Dies klärt im Zusammenhang mit den bereits erwähnten Unterschieden zu LS-Daten, ob diese auf methodische Gründe oder auf die Auswertemethode der FC-Daten zurückzuführen sind.

Zu diesem Zweck sind die ermittelten ^1H - und ^2H -Korrelationszeiten von C3:TFPI, C8:TFPI, C4:BF₄ und C8:BF₄ in den Abbildungen 8.17 und 8.18 dargestellt. Für die $C^{\text{cc}}(t_m)$ -Zeitkonstanten wurden Messungen bei $t_e = 6\mu\text{s}$ ausgewählt. Die Korrelationszeiten der TFPI-Systeme können für beide Kettenlängen mit jeweils einer gemeinsamen VFT-Temperaturabhängigkeit beschrieben werden. Für übereinstimmende Temperaturen sind Korrelationszeiten aus verschiedenen Experimenten nahezu deckungsgleich. Insbesondere die ^2H -SGR- und ^1H -FC-Daten stimmen überein, beide NMR-Experimente liefern konsistente Ergebnisse. Die Zeitkonstanten aus den temperaturabhängigen Reduktionsfaktoren sind zwar systematisch etwas zu kurzen Zeiten verschoben, im Rahmen der angenommenen Unsicherheit liegen sie jedoch auch auf dem Verlauf der restlichen Zeitkonstanten. Zudem

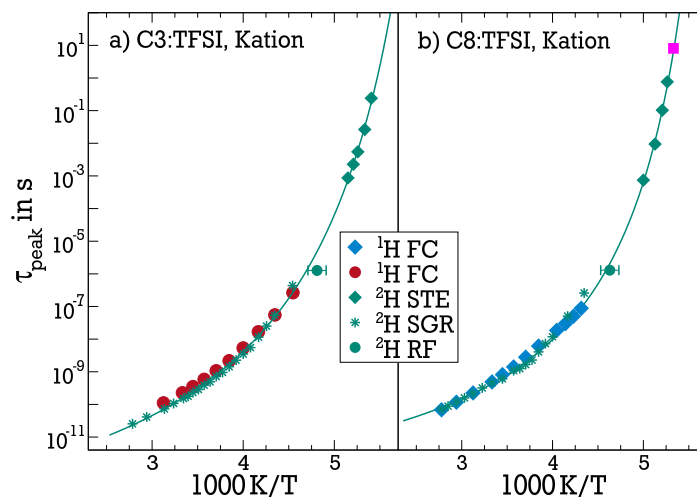


Abb. 8.17: Gegenüberstellung von Peak-Korrelationszeiten der a) C3:TFPI- und b) C8:TFPI-Systeme aus ^1H -FC-, ^2H -SGR-, ^2H -RF- und ^2H -STE-Messungen, die Zuordnung der Symbole findet sich in der Legende. Für C8:TFPI ist eine Korrelationszeit bei T_g aus DSC-Messungen von [65] hinzugefügt (rosa Quadrat). Die Linien in beiden Bildern sind VFT-Anpassungen an alle NMR-Daten.

extrapoliert die VFT-Anpassung für C8:TFPI präzise zu einem Literaturwert der Korrelationszeit aus kalorimetrischen Messungen am Glasübergang (rosa Quadrat)[65]. Zusammen decken die NMR-Zeitkonstanten ein Zeitfenster von ca. 11 Größenordnungen ab und reichen von schneller Flüssigkeitsdynamik bis fast zum Glasübergang (vgl. Abb. 8.17 b)). Im gesamten zugänglichen Bereich zeigen die Kationen von C3:TFPI schnellere Dynamik als die von C8:TFPI. Die Gegenüberstellung der verschiedenen NMR-Zeitkonstanten von C4:BF₄ und C8:BF₄ in Abb. 8.18 a) bzw. b) ergibt den gleichen Befund. In Einklang mit den Ergebnissen

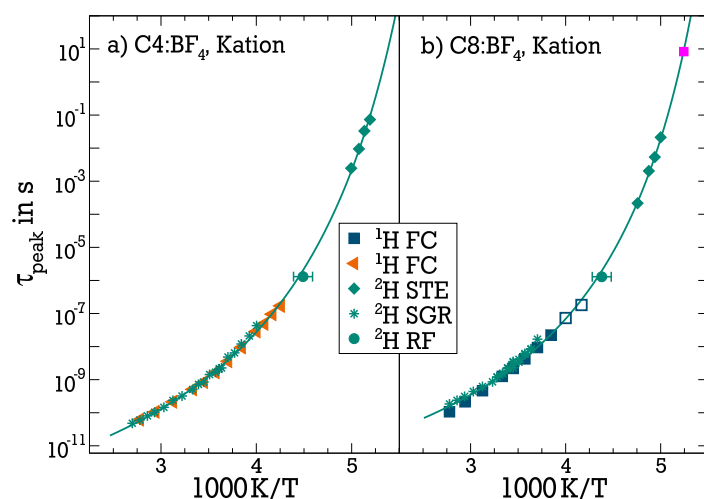


Abb. 8.18: Gegenüberstellung von Peak-Korrelationszeiten der a) C4:BF₄⁻ und b) C8:BF₄⁻ Systeme aus ¹H-FC-, ²H-SGR-, ²H-RF- und ²H-STE-Messungen, die Zuordnung der Symbole findet sich in der Legende. Für C8:BF₄ ist eine Korrelationszeit bei T_g aus DSC-Messungen von [65] hinzugefügt (rosa Quadrat). Die Linien in beiden Bildern sind VFT-Anpassungen an alle NMR-Daten.

für C3:TFSI und C8:TFSI lassen sich alle NMR-Korrelationszeiten der gezeigten BF₄-Systeme mit einer gemeinsamen VFT-Temperaturabhängigkeit beschreiben. Auch hier ist die lokale Dynamik des C8-Kations durchwegs langsamer als die des Kations mit kürzerer Kettenlänge. Der abgedeckte dynamische Bereich ist vergleichbar groß wie der der TFSI-Systeme. Insbesondere extrapoliert die VFT-Abhängigkeit der C8:BF₄-Korrelationszeiten ebenfalls sehr gut zu der DSC-Zeitkonstanten des strukturellen Glasübergangs aus [65]. Daher wird angenommen, dass sowohl die ¹H-FC-Daten als auch die ²H-Daten der Reorientierung des C(2)-Deuterons an den Kopfgruppen jeweils die strukturelle Relaxation des gesamten Kations ohne Einfluss interner Dynamik abbilden. Entsprechend liefert auch die in Kap. 8.2.2 durchgeführte Auswertung der ¹⁹F-Daten die Reorientierungsdynamik der Anionen.

Für die in Abb. 8.17 und 8.18 gezeigten Proben lassen sich anhand der VFT-Abhängigkeit Fragilitäten nach Gl. (2.4) bestimmen. Diese sind in Tab. 8.2 aufgeführt. Sowohl für die TFSI-Systeme als auch die BF₄-Systeme steigt die Fragilität *m* mit der Kettenlänge an. Die Fragilitäten der TFSI-Systeme sind konsistent zu Messungen an C4:TFSI aus Leitfähigkeitsmessungen [254], hier wurde *m* = 88 gefunden. Die angegebene Veröffentlichung diskutiert die Relevanz der Fragilität von IL vor dem Hintergrund von Anwendungen als Elektrolytmaterialien anhand ihrer Leitfähigkeit. Die aus den VFT-Anpassungen über τ(T_g) = 100 s extrapolierten T_g-Werte passen gut zu den Literaturangaben für C8:TFSI und C8:BF₄ [65]. Die der C3:TFSI- und C4:BF₄-Proben sind mit Werten aus [255] und [256] verglichen und stimmen ebenfalls bis auf wenige Kelvin mit den Literaturangaben überein. Dazu muss angemerkt werden, dass T_g-Daten in der Literatur für IL um ca. ±5 K schwanken [182], je nach Auswertemethode der kalorimetrischen Daten und Definition des Glasübergangs. Alle bestimmten T_g sind ebenfalls in Tab. 8.2 vermerkt.

Die Ergebnisse der NMR-Messungen werden im Folgenden an ausgewählten Beispielen mit Befunden der LS verglichen. Da ²H-STE-Experimente und PCS beide eine Korrelationsfunktio-

Probe	τ_0/ps	B/K	T_{VFT}/K	m	T_g/K	$T_{g, \text{Lit}}/\text{K}$
C3:TFSI	0,19	1012,0	148,3	87,8	178,2	183,2
C8:TFSI	1,69	770,6	161,0	105,0	185,3	187,6
C4:BF ₄	0,17	1234,0	146,9	74,6	183,2	182,0
C8:BF ₄	0,83	1078,0	154,8	79,6	188,1	190,7

Tab. 8.2: VFT-Fitparameter und der daraus nach Gl. (2.4) berechneten Fragilitäten m der untersuchten teildeutierten IL aus Abb. 8.17 und Abb. 8.18. Aus der VFT-Anpassung extrapolierte T_g und entsprechende Literaturwerte (C3:TFSI [255], C4:BF₄ [254], C8:TFSI [65], C8:BF₄ [65]) sind ebenfalls aufgeführt.

on in der Zeitdomäne messen (jeweils Reorientierungen nach dem Legendrepolynom zweiter Ordnung, $C_2^{\text{cc}}(t)$ und $g(t)$), können die Korrelationsfunktionen prinzipiell direkt verglichen werden. Im Detail wurden PCS und STE Messungen an C8:TFSI bei 195,0 K, respektive 194,7 K, für den Vergleich ausgewählt. Die NMR-Daten sind bei einem t_e von 6 μs aufgenommen, bei dieser Evolutionszeit ist für die gegebene Kopplungskonstante F_∞ möglichst klein (siehe Kap. 8.3.3). Der Echozerfall wurde außerdem um den SGR-Abfall bereinigt. Im Falle von $g(t)$ sind sowohl Beiträge des Kations, als auch des Anions von C8:TFSI im Signal enthalten, da das Anion auch einen nichtverschwindenden optischen Anisotropieparameter besitzt. Aufgrund der Ähnlichkeit der strukturellen Relaxation von Kation und Anion bei der betrachteten Temperatur [65] wird im Folgenden jedoch vereinfacht von einem gemeinsamen Korrelationsabfall ausgegangen. Beide Datensätze sind um ihre Plateauwerte bei langen Zeiten korrigiert. Hier wurde $g(t)$ der LS-Daten von F. Pabst der AG Blochowicz bereitgestellt, die Zeitkonstanten sind in [65] veröffentlicht. Die normierten Korrelationsabfälle

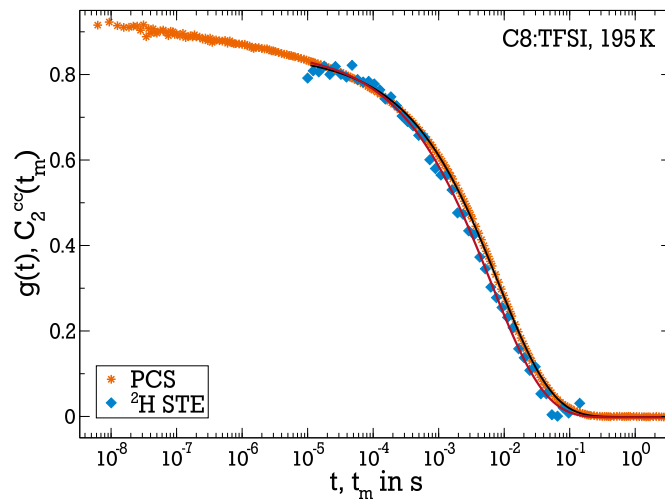


Abb. 8.19: $C_2^{\text{cc}}(t_m)$ und $g_1(t)$ aus ^2H - und PCS-Messungen an C8(D₅):TFSI bei 194,7 K bzw. 195 K. Durch die Teildeuterierung der Probe misst das Z-STE die reine Kationenreorientierung, PCS-Daten beinhalten zusätzlich Beiträge des Anions. Beide Korrelationsfunktionen sind mit einer KWW-Funktion angepasst, es ergeben sich die schwarze (PCS) und rote Linie ($^2\text{Z-STE}$).

beider Methoden sind in Abb. 8.19 gezeigt, wobei mit PCS ein deutlich größerer Zeitbereich der Korrelationsfunktion abgedeckt wird. Für kurze Zeiten kann $g(t)$ offensichtlich nicht mit einer einfachen KWW-Funktion angepasst werden, Sekundärprozesse dominieren dort die Form des Korrelationsabfalls [65]. Daher wurden beide Korrelationsfunktionen im Zeitbereich der NMR-Daten mit einer KWW-Funktion angepasst. Sowohl die Zeitkonstanten als auch die Form der Korrelationsfunktionen sind nahezu identisch. Die Streckungsparameter ergeben in beiden Fällen $\beta_{\text{KWW}} = 0,53$, die Korrelationszeiten stimmen im Rahmen des Temperaturunterschieds mit 6,2 und 8,2 ms überein. Korrelationsfunktionen beider Messmethoden sind für die betrachteten Systeme also direkt vergleichbar, beide bilden die gleiche Dynamik in der Zeitdomäne ab.

Da die Erweiterung des mit NMR-Messungen abgedeckten Zeitbereichs durch ^2H -Daten einen umfassenderen Vergleich zu LS-Daten ermöglicht, sind die Ergebnisse aller Methoden in Abb. 8.20 nochmals für C8:TFSI gegenübergestellt. Sämtliche LS-Zeitkonstanten sind in [65] veröffentlicht. Die Peak-Korrelationszeiten beider Methoden stimmen für die An-

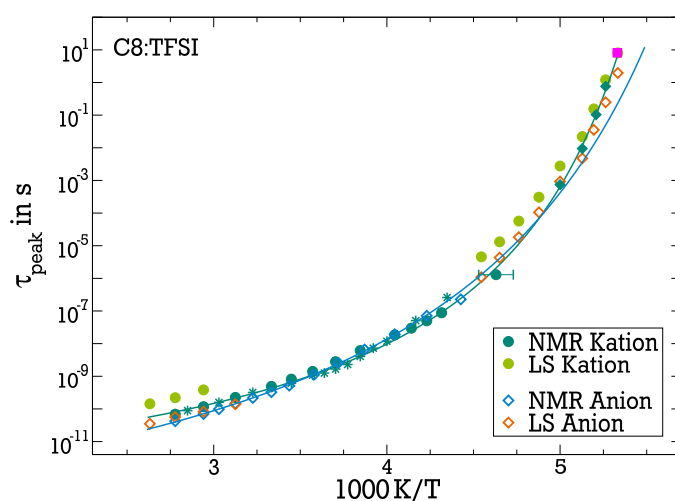


Abb. 8.20: Vergleich der Peak-Korrelationszeiten von LS- (TFPI, PCS) und NMR- (SGR, FC, RED, STE) Experimenten an C8:TFSI. Beide Methode liefern Zeitkonstanten für strukturelle Kation- (Kreise) und Anion- (Diamanten) Dynamik. Die Linien sind VFT-Anpassungen an die jeweiligen NMR-Daten von Kation (grün) und Anion (blau, extrapoliert bis 10^1 s). Ebenfalls gezeigt ist eine Zeitkonstante aus kalorimetrischen Messungen (rosa Quadrat) [65].

ionendynamik gut überein. Verdeutlicht wird dies insbesondere durch die entsprechende VFT-Anpassung an die NMR-Daten, die auch nach Extrapolation von fast 6 Größenordnungen mit LS-Daten bei tiefen Temperaturen übereinstimmt. Im Falle der Kationendynamik ergeben sich auch zu den ^2H -Daten Unterschiede bei hohen Temperaturen (vgl. Kap. 8.2.2). Die LS-Daten zeigen langsamere Dynamik im Vergleich zu allen angewandten NMR-Methoden. Bei tiefen Temperaturen hingegen fallen die Ergebnisse beider Methoden mit einer Zeitkonstante aus DSC-Messungen von [65] zusammen. Die kombinierten Daten erlauben eine gleichzeitige Analyse der jeweiligen molekularen Dynamik mit verschiedenen Methoden über ein großes dynamisches Fenster von 12 Größenordnungen in der Zeit. Weitere Untersuchungen von IL durch die Kombination von NMR und LS scheinen vielversprechend.

8.4.1 Form von $J(\omega)$ in ^1H - und ^2H -NMR

In vorangegangenen Abbildungen wurden die jeweils in ^1H -FC-NMR und ^2H -NMR ermittelten Korrelationszeiten miteinander verglichen. In diesem Abschnitt soll kurz quantitativ auf die Äquivalenz der beobachteten Bewegungsprozesse in verschiedenen NMR-Experimenten eingegangen werden. Diese äußert sich nicht nur in Zeitkonstanten, sondern auch in der Form und Amplitude der beobachteten Prozesse. Abbildung 8.21 zeigt $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ des Kati-

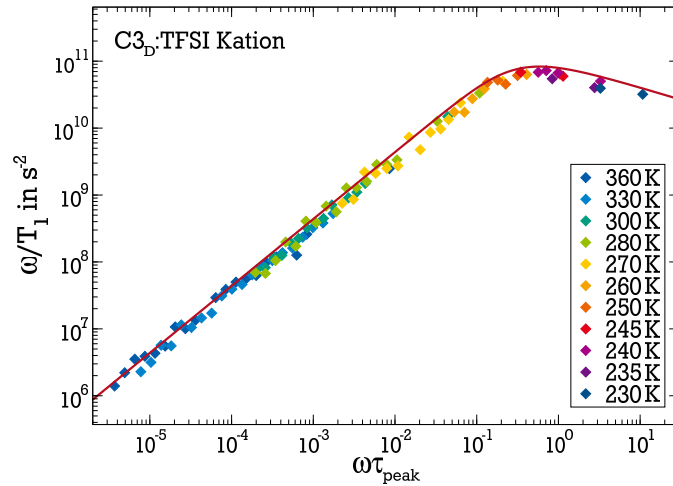


Abb. 8.21: Masterkurve aus ^2H -FC-Suszeptibilitäten für $\text{C}_3\text{D}_7\text{TFSI}$, aufgetragen über einer reduzierten Frequenzskala $\omega \cdot \tau_{\text{peak}}$. Die rote Linie ist die entsprechende, mit Parametern aus den Festfeldmessungen errechnete ^2H -Suszeptibilität.

ons von $\text{C}_3\text{D}_7\text{TFSI}$ aus ^2H -FC-Messungen. Teile der Messungen wurden ohne Feldzyklus durchgeführt, um Magnetisierungsverluste in den Schaltzeiten zu vermeiden⁸. Die erhaltenen Suszeptibilitäten können zu einer Masterkurve geschoben werden, die das Suszeptibilitätsmaximum und einen Teil der Hochfrequenzflanke einschließt. Zu den Messdaten ist eine errechnete CD-Suszeptibilität aus den CD-Parametern der Festfeldmessungen als rote Linie hinzugefügt. Die korrespondierende Korrelationszeit und β_{CD} stammen aus der Analyse des ^2H - T_1 -Minimums bei ca. 46,1 MHz, die Amplitude wurde mit Gl. (4.43) errechnet. Der dazu benötigte Anisotropieparameter stammt aus der Auswertung der statischen ^2H -Spektren. Die FC-Daten und die errechnete NMR-Suszeptibilität aus Festfelddaten stimmen gut überein. Das bestätigt direkt experimentell die durchgeführten Analysen der ^2H - $T_1(T)$ -Messungen und zeigt, dass die lokale Kationendynamik auch in NMR-Messungen mit einer CD-Spektraldichte beschrieben werden kann. Soweit bekannt, ist der in Abb. 8.21 gezeigte Vergleich, neben Vorarbeiten in [258], der erste, der absolut ^2H -FC-Daten mit der errechneten Spektraldichte aus ^2H -Festfelddaten kombiniert.

Ein zweites Beispiel für die konsistenten Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden liefert die Analyse von ^1H - $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ und der ^2H -Festfeldmessungen an $\text{C}_4(\text{D})\text{BF}_4$. Hier können

⁸ FC-Messungen an ^2H -Kernen haben die Einschränkung von kurzen T_1 -Zeiten aufgrund des relativ hohen δ_Q ($< 0,2$ ms im Suszeptibilitätsmaximum) und von einer geringen Signalstärke aufgrund des niedrigen γ -Wertes, etwa im Vergleich zu ^1H -FC [257].

im Speziellen auch die ^1H -Auswertemethoden auf Übereinstimmung mit denen der ^2H -NMR überprüft werden. Es dient eine IL mit BF_4^- -Anion als Vergleichsprobe, da hier strukturelle Relaxation und Sekundärprozesse zeitlich weiter getrennt sind als in den TFSI-Systemen (vgl. Kap. 8.2.2). Damit ist eine Trennung der Beiträge anhand der Suzeptibilitätsdarstellung leichter möglich. In Abb. 8.22 sind ^1H -Suszeptibilitäten gezeigt, die ein Maximum im

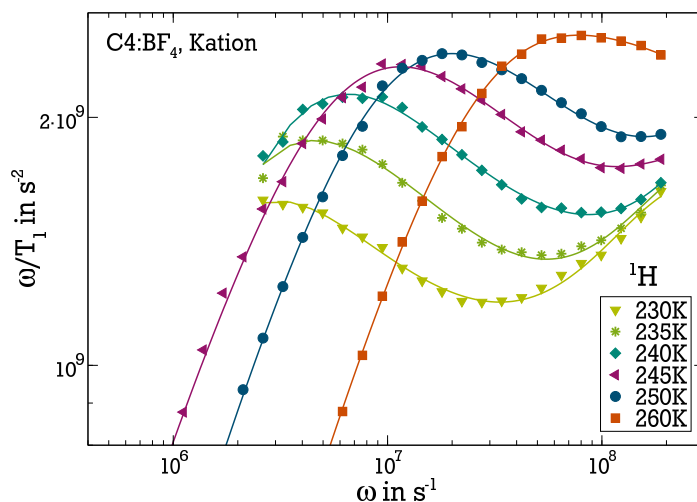


Abb. 8.22: ^1H -FC-Suszeptibilitäten von C4:BF_4 . Die Linien sind Anpassungen unter Berücksichtigung extern zugänglicher Parameter aus ^2H -Festfeldmessungen.

Frequenzfenster aufweisen. Die jeweiligen $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ sind mit einer Summe aus FFHS- und CD-Modell, sowie einer unterliegenden Flanke der Sekundärprozesse angepasst (Linien). Für die Anpassung wurden möglichst viele Parameter extern bestimmt: Peak-Korrelationszeit und β_{CD} des CD-Anteils stammen aus ^2H -Festfeldmessungen und die unterliegende Steigung bei hohen Frequenzen (deutlich zu erkennen bei 230 K) wurde separat aus Ergebnissen bei tiefen Temperaturen bestimmt. Die Zeitkonstante des FFHS-Modells und dessen Amplitude wurden in ein festes Verhältnis zu den entsprechenden Werten des CD-Modells gesetzt und global für alle Kurven angepasst. Damit lassen sich die gezeigten Daten lediglich mit der Amplitude des CD-Prozesses als freiem Parameter beschreiben, die Anpassung stimmt sehr gut mit den Datenpunkten überein. Protonen- und Deuteronenmessungen bilden identische Spektraldichten des Rotationsanteils der strukturellen Relaxation ab.

8.5 Langreichweitige Diffusion der TFSI-Proben

Transportprozesse auf großen Längenskalen können durch Diffusionsmessungen untersucht werden. In dieser Arbeit wird dafür der Selbstdiffusionskoeffizient mittels SFG-NMR gemessen, der die langreichweitige Schwerpunktsdynamik charakterisiert. Mit den folgenden Messungen werden Verschiebungen im Mikrometerbereich betrachtet, siehe Kap. 5.3.1.

Mit einer STE-Pulsfolge werden bei 92 MHz mischzeitabhängige Echozerfälle der Kation- und Anionbeiträge aufgenommen. Beispiele solcher Echozerfälle sind in Abb. 8.23 gezeigt. Für alle Proben wurden Echozerfälle bei mehreren Evolutionszeiten aufgenommen. Die Zer-

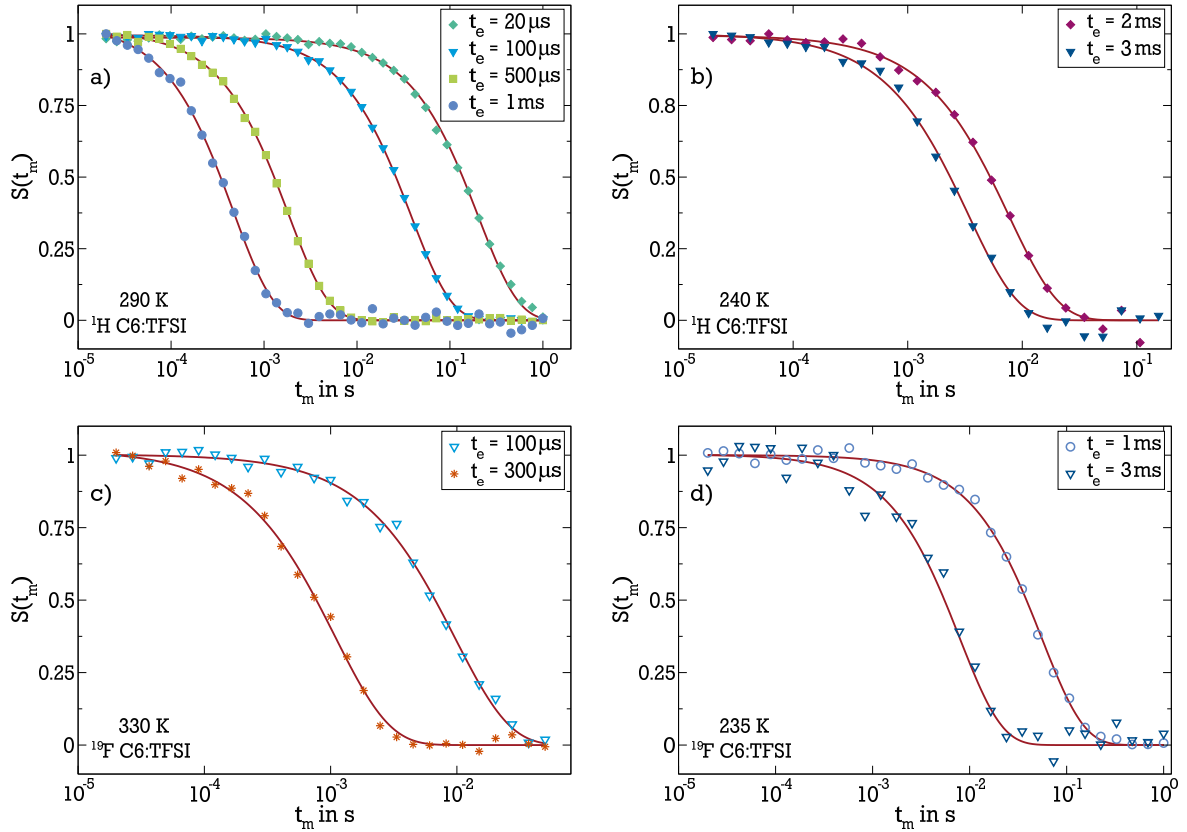


Abb. 8.23: Kation- und Anion-STE-Zerfälle aus SFG-Messungen an C6:TFSI, jeweils für eine hohe und eine niedrige Temperatur für mehrere t_e . a) und b): ^1H -STE-Zerfälle bei 290 K und 240 K. c) und d): ^{19}F -STE-Zerfälle bei 330 K und 235 K. Die roten Linien sind jeweils Fits nach Gl. (4.78) mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten als globalem Fitparameter. Die resultierenden D sind in Abb. 8.24 gezeigt.

fallskurven können durch eine Anpassung nach Gl. (4.78), mit D als globalem Fitparameter, beschrieben werden. Es liegt demnach freie Diffusion sowohl für die Kationen als auch für die Anionen im gesamten Temperaturbereich vor. Bei tiefen Temperaturen ist die Form der ^1H -Echoabfälle zusätzlich durch Spin-Spin-Wechselwirkungen wie Spindiffusion beeinflusst, was sich in stark nichtexponentiellen Echozerfällen äußert. Hier wurde die Evolutionszeit jeweils so groß gewählt, dass der Diffusionsabfall gegenüber allen anderen Effekten dominiert. Um restliche Einflüsse durch Relaxationseffekte auszuschließen, wurden alle STE-Experimente

für Temperaturen kleiner als 250 K im Festfeld wiederholt und die Gradientendaten durch die so erhaltenen Kurven dividiert (vgl. Kap. 5.3.4). In Abb. 8.23 b) und d) sind entsprechend ausgewertete STE-Zerfälle abgebildet. Durch die Notwendigkeit der Wahl großer Evolutionszeiten beschränkt die SSR den Messbereich zu tiefen Temperaturen, siehe Gl. (4.78). Resultierende Selbstdiffusionskoeffizienten sind auf Werte größer als $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ begrenzt. Literaturwerte für Selbstdiffusionskoeffizienten aus PFG-Messungen an gleichen Probensystemen können mit den SFG-Messungen um ca. zwei Größenordnungen erweitert werden [60]. Die erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten aller Proben sind in Abb. 8.24 sowohl für die Kation- als auch die Anionendynamik dargestellt. Die Diffusivität nimmt mit erhöhter Alkylkettenlänge sowohl für die Kationen als auch die Anionen ab. Für kurze Alkylketten sind

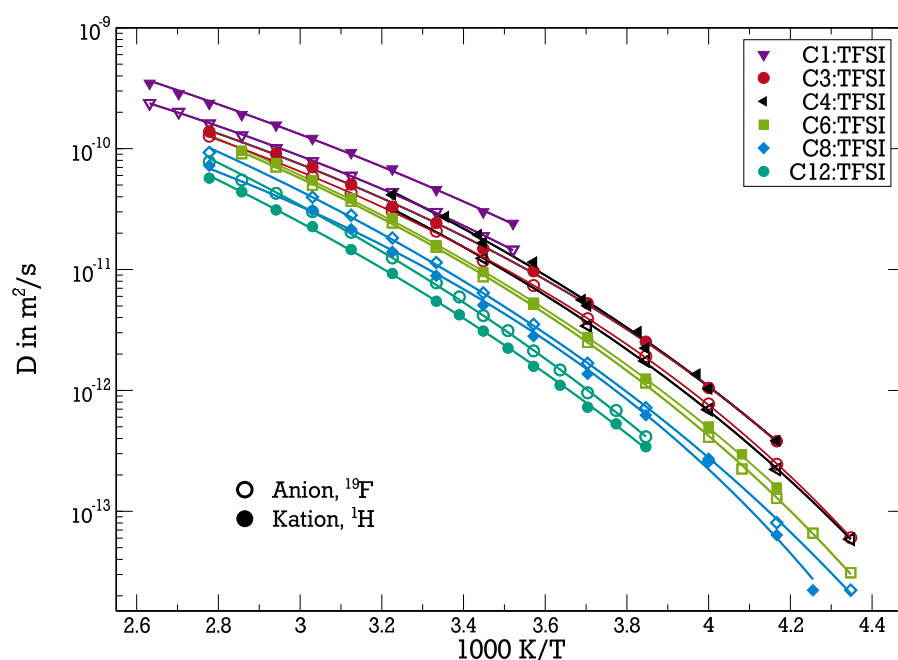


Abb. 8.24: Kation- und Anion-Selbstdiffusionskoeffizienten aus ^1H - und ^{19}F -SFG-STE-Messungen. Offene Symbole sind Anion-Daten, gefüllte Symbole sind Kation-Daten. Die Linien repräsentieren VFT-Anpassungen an die jeweiligen $D(T)$.

die Diffusionskoeffizienten der Kationen größer als die der Anionen. Dieses Verhältnis kehrt sich für große Alkylketten also um. Die Probe C6:TFSI stellt den Umkehrpunkt dieses Trends dar, hier ist die Diffusion beider Komponenten gleich. In der lokalen Reorientierung wurde ein solches Verhalten nicht beobachtet, hier waren die Korrelationszeiten der Anionen stets kürzer als die der Kationen. Die Masse des Anions ist dabei immer größer als die des Kations. Die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Diffusionskoeffizienten entspricht im gesamten Bereich einem VFT-Verlauf.

In Literaturdaten aus PFG-Messungen wird das Annähern der Diffusionskoeffizienten von C4:TFSI auf einen Plateauwert bei tiefen Temperaturen gefunden [241]. Dies kann hier für keine der Alkylkettenlängen beobachtet werden. Der Grund könnte die Limitierung von PFG-

Messungen auf kürzere t_e im Vergleich zu SFG-Messungen sein⁹, und dementsprechend zusätzlich auftretende Echozerfälle durch Spin-Spin-Wechselwirkungen sein. Diese lassen den apparenten Diffusionskoeffizienten bei Anpassung größer erscheinen, es ergibt sich möglicherweise ein ähnlicher Effekt wie in Abb. 5.7 für dipolare Restkorrelationen demonstriert. In der betreffenden Veröffentlichung werden leider keine STE-Zerfälle zum näheren Vergleich der Daten gezeigt [241].

Insgesamt eröffnen die SFG-Messungen einen bisher im Vergleich verschiedener Kationgrößen nicht erreichten Bereich für langreichweitige Dynamik. Alle Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Proben zeigen gute Übereinstimmung mit einer VFT-Anpassung. Die nun verfügbaren Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Temperaturen werden im nächsten Abschnitt essentiell für die Interpretation der kombinierten FC- und SFG-Daten sein.

8.6 SED-Relationen von Kationen und Anionen

Vor dem Hintergrund von mikroskopischen Heterogenitäten in IL liefert die SED-Relation über das Produkt von $D(T)$ und $\tau(T)$ ein sensibles Maß für die Kopplung von Translations- und Rotationsdynamik der betrachteten Moleküle. Anhand der vorliegenden präzisen Messdaten beider Größen lässt sich diese Kopplung daher sowohl für die Anionen, als auch die Kationen von C3 C8:TFSI überprüfen. Wie bereits in Kap. 4.8.1 dargelegt, ist die SED-Relation erfüllt, wenn die strukturelle Relaxation sowie die Selbstdiffusionskoeffizienten die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Von dem theoretischen Wert $D(T)\tau(T) = 2/9 \cdot R_H^2$ des Produkts werden zwar auch Abweichungen gefunden [142], für eine bestehende Kopplung von Rotations- und Translationsbewegung ist es dennoch konstant. Ein *breakdown* dieser Beziehung ist dann vorhanden, wenn sich die Temperaturabhängigkeit von Diffusion und Rotation bei Abkühlung relativ zueinander ändert. Aufgrund ihres VFT-Verhaltens für die vorliegenden IL führen schon kleine Diskrepanzen in der Temperaturabhängigkeit zu einer Veränderung von $D(T) \cdot \tau(T)$. Durch eine sorgfältige Kalibrierung der verwendeten Probenköpfe auf $\pm 0,2$ K Temperaturunsicherheit wird die Vergleichbarkeit der Messreihen gewährleistet. Beide Experimente, SFG- und FC-NMR, fanden zudem an den exakt gleichen Proben statt, um Fehler durch unterschiedliche Präparationen auszuschließen. Zur Auswertung wurden die bereits vorgestellten Daten verwendet, die jeweils gemessenen Temperaturen sind identisch und Inter- oder Extrapolationen damit nicht nötig.

Am Beispiel von ^{19}F -Messungen an C3:TFSI in Abb. 8.25 wird der hier abgedeckte dynamische Bereich und die hohe Datenqualität veranschaulicht. Das Verhältnis der dargestellten Korrelationszeiten und Diffusionskoeffizienten divergiert mit sinkender Temperatur. Bei der niedrigsten Temperatur unterscheiden sich beide Größen um mehr als sechs Größenordnungen. Das Produkt $D(T) \cdot \tau_{\text{peak}}(T)$ hingegen bleibt konstant. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Größen ist das Produkt in Abb. 8.25 um einen konstanten Faktor verschoben. Die maximale Streuung der $D(T) \cdot \tau_{\text{peak}}(T)$ -Werte im Bezug zum angepassten konstanten Verlauf beträgt weniger als 20%. Für die Anionen in C3:TFSI ist die SED-Relation also erfüllt. Aufgrund der Präzision der Messdaten können schon kleine Unterschiede im SED-Produkt aufgelöst werden.

⁹ Durch den Schaltgang der Gradientenspulen entstehen bei PFG-Messungen zusätzliche Wartezeiten im Millisekundenbereich. Bei tiefen Temperaturen fällt darin das Messsignal schon durch SSR ab, lange t_e sind also bei kurzem T_2 der Probe nicht möglich.

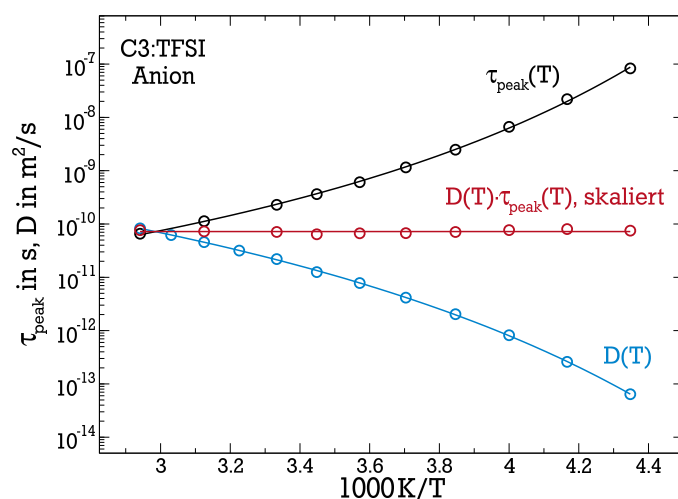


Abb. 8.25: Temperaturabhängige ^{19}F -Diffusionskoeffizienten, Peak-Korrelationszeiten und das Produkt beider Größen für C3:TFSI. An $D(T)$ und $\tau_{\text{peak}}(T)$ sind VFT-Funktionen angepasst, an das Produkt eine Konstante.

Entsprechende Auswertungen sind in Abb. 8.26 für C3-C8:TFSI sowohl für Anionen als auch Kationen gezeigt. Die C1:TFSI und C12:TFSI Probe konnten aufgrund des frühen Einsetzens von Kristallisation nicht ausgewertet werden. Das für die Anionen von C3:TFSI gefundene Verhalten gilt auch für die Anionen aller anderen TFSI-Proben. Wie in Abb. 8.26 a) gezeigt, ist die SED-Relation unabhängig von der Größe des Kations für die Anionen jeweils erfüllt, es wird kein *breakdown* beobachtet¹⁰. Dabei soll der kleine Ausschnitt der y-Achse hervorgehoben werden. Die sichtbare Streuung der Daten um ihre jeweilige Anpassung mit einer Konstanten ist vor dem Hintergrund der korrelierten Größen gering. Im Falle der Kationen gilt die SED-Relation ebenfalls für C3:TFSI und C4:TFSI, siehe Abb. 8.26 b). Für den gezeigten Temperaturbereich ist dies konsistent mit Ergebnissen aus [228]. Erhöht man die Kationgröße weiter, ergibt sich jedoch ein Abfall des Produkts von D und τ_{peak} bei tiefen Temperaturen, die beobachteten Werte sinken signifikant um bis zu einem Faktor 5 ab. Es wird folglich ein *breakdown* der SED-Relation unter Variation der Alkylkettenlänge beobachtet. Dieser ist klar durch die Vergrößerung des Kations und damit einhergehend eine erhöhte dynamische und strukturelle Heterogenität der Proben verursacht, vgl. Kap. 8.3. Ein Abfall des Produkts aufgrund von Unterschieden der relativen Temperaturen in FC- und SFG-Experimenten kann ausgeschlossen werden. Alle ^{19}F - und ^1H -Messungen wurden im jeweiligen Spektrometer direkt aufeinanderfolgend durchgeführt, eine Abweichung der Temperaturen müsste sich daher auch in den Anion-Daten widerspiegeln.

Die Abnahme von $D \cdot \tau_{\text{peak}}$ bei tiefen Temperaturen ist ungewöhnlich. Vorherige Studien an molekularen Glasbildnern finden ebenfalls einen Zusammenbruch der SED-Relation, der sich allerdings in einem Anstieg des entsprechenden Produkts äußert [143, 259–262]. Die gemessene Translationsbewegung ist demnach im Vergleich zur Rotation beschleunigt, wenn sich die Temperatur der Probe T_g nähert ($T \lesssim 1,2 T_g$, [143]). Dieser Effekt wird als gene-

¹⁰ Aufgrund der breiten Verteilung der zugrundeliegenden Dynamiken können das Ratenmittel der Diffusionskoeffizienten und das Zeitmittel der Korrelationszeiten stark unterschiedliche Werte abbilden [138]. Der tatsächliche Wert des Produkts dieser Größen ist von der Breite der Verteilungen bestimmt und wird daher nicht im Rahmen eines hydrodynamischen Radius ausgewertet.

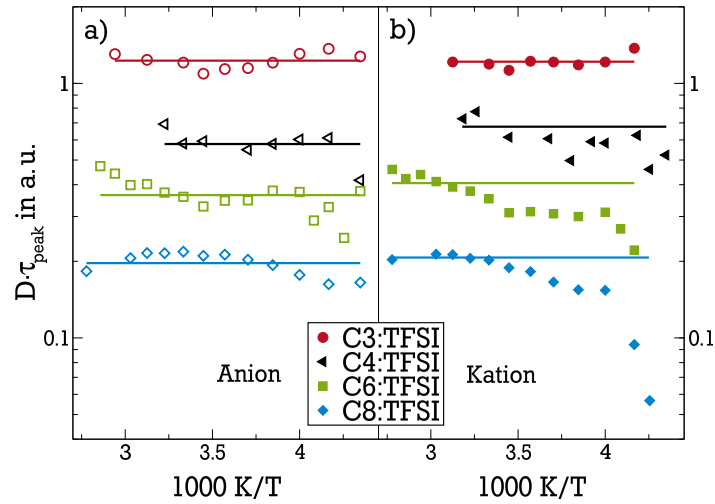


Abb. 8.26: Produkt von $D(T)$ und $\tau_{\text{peak}}(T)$ der TFSI-Systeme für die a) Anionen und b) Kationen. Die horizontalen Linien sind konstante Funktionen und dienen der Orientierung.

risch für Systeme mit heterogener Dynamik angesehen. Aufgrund der breiten dynamischen Verteilungen ist die Diffusion als Ratenmittel relativ zum Schwerpunkt der zugrundeliegenden Verteilung von schnellen Beiträgen bestimmt, die Korrelationszeiten als Zeitmittel von langsamen Beiträgen (vgl. Kap. 4.8.1). In der Nähe des Glasübergangs wurden Unterschiede der relativen Temperaturabhängigkeit von über einem Faktor 100 gefunden [260].

Der umgekehrte Trend in den vorliegenden Messungen spricht für eine andere Ursache. Hier ist die Diffusionsbewegung im Vergleich zur Reorientierung verlangsamt. Dieses Verhalten setzt bereits bei relativ hohen Temperaturen ein ($T \approx 1,5 T_g$) und kann vor dem Hintergrund einer Aggregation der Kationen begründet werden. Wie Ergebnisse aus der Röntgenstreuung zeigen [186], bilden sich solche Aggregate erst für Kationen mit größeren Alkylkettenlängen als $n = 3$ aus. Die gefundenen Strukturen wachsen mit sinkender Temperatur bis T_g an, ihre Ausdehnung befindet sich im Nanometerbereich [64]. Im Einklang dazu tritt der *breakdown* in den TFSI-Systemen erst ab C6:TFSI auf. Die lokale Reorientierung scheint in den Aggregaten nicht behindert zu sein, diese Vermutung wird von den Erkenntnissen aus Kap. 8.2.2 gestützt. Anders verhält es sich mit der diffusiven Bewegung der Kationen zwischen Aggregaten. Letztere bilden eine Art Barriere für die Kationendiffusion, da sich ein Kation jeweils aus einem Aggregat lösen muss, bevor es weiterdiffundiert. In den vorliegenden Diffusionsmessungen werden Längenskalen von $q^{-1} \approx 1 \mu\text{m}$ betrachtet, der erhaltene Diffusionskoeffizient mittelt also über die Bewegung zwischen mehreren Aggregaten ($Q^{-1} \approx 1 \text{ nm}$, [64]). Nimmt mit abnehmender Temperatur die Größe und Stabilität der Aggregate zu, sinkt der mittlere Diffusionskoeffizient eines Kations daher relativ zur Verlangsamung der Rotationsdynamik ab.

Vergleichbare Darstellungen von Diffusionskoeffizienten und Korrelationszeiten für IL finden sich in einigen Veröffentlichungen [56, 228, 238, 248], bei denen die SED-Relation jeweils für hohe Temperaturen erfüllt ist. In [228] wird die Kopplung von Translation und Rotation in C4:TFSI durch LS- und Leitfähigkeitsdaten analysiert. Dort zeigt die IL das bereits vorher beschriebene Verhalten 'gewöhnlicher' Glasbildner mit einem Anstieg der SED-Relation

bei tiefen Temperaturen, allerdings weit außerhalb des durch NMR-Messungen zugänglichen Temperaturbereichs. Für die in dieser Arbeit betrachteten Temperaturen sind diese Ergebnisse im Einklang mit dem vorgefundenen, konstanten Verhalten von $D \cdot \tau_{\text{peak}}$ kleiner Kationen. In [252] wurde die Abhängigkeit der Mobilität der IL von dem verwendeten Anion untersucht. Die Autoren finden auch einen konstanten Verlauf bei Korrelation von Diffusion und inverser Viskosität. Jedoch für keine der ermittelten Korrelationszeiten von Molekülgruppen des Kations ist dies in Verbindung mit den Diffusionsdaten der Fall. Wie bereits in Kap. 8.2.1 angesprochen, ist vermutlich eine fehlende Separation von struktureller und molekülinterner Dynamik die Ursache für diese Ergebnisse. Die SED-Relation lässt sich nicht für sekundäre Relaxationen anwenden, wenn diese nicht der Temperaturabhängigkeit der Strukturrelaxation folgen.

8.7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte eine Bandbreite an Imidazol-basierten IL mit TFSI- bzw. BF₄-Anion untersucht werden. Dabei wurde die Größe der verwendeten Kationen der TFSI-Systeme durch Variation der Alkylkettenlänge systematisch von C1:TFSI auf C12:TFSI erhöht, und deren Einfluss auf die mikroskopische Dynamik untersucht. Für lange Kettenlängen finden sich größere dynamische Heterogenitäten, die sich u. a. in unterschiedlichen Formen der Spektraldichte lokaler Reorientierung äußern. Durch ¹H- und ¹⁹F-FC-Messungen und Erkenntnissen aus konventionellen Festfeldmessungen konnte die strukturelle Dynamik der Kationen und Anionen aller Proben von internen Beiträgen zur lokalen Dynamik separiert werden. Damit liegen erstmals FC-Zeitkonstanten von Kationen und Anionen in einem weiten Temperaturbereich vor, welche die Strukturrelaxation unter Veränderung der Kationgröße abbilden. Mittels FC-NMR können keine direkten Anzeichen für Aggregatbildung der Kationen in C_n:TFSI oder C_n:BF₄ anhand von zusätzlichen langsamen Prozessen beobachtet werden. Die Niederfrequenzflanken der Masterkurven weisen durchgehend eine Steigung von 1 auf, bis sie in das Maximum von $\chi''_{\text{trans}}(\omega)$ und $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$ übergehen. Eine Teildeuterierung der Kationen erlaubte die Einordnung der FC-Ergebnisse anhand von ²H-SGR-Messungen und die Erweiterung des zugänglichen dynamischen Bereichs zu langsamer Rotationsbewegung mittels ²H-STE-Experimenten. Die gemessenen ¹H- und ²H-Daten stimmen im gesamten Temperaturbereich überein, bis zu 12 Größenordnungen in der Zeit können anhand von Korrelationszeiten abgedeckt werden. Insbesondere konnte quantitativ gezeigt werden, dass sowohl ¹H- als auch ²H-Experimente konsistente Ergebnisse in der Form der betrachteten Bewegungsprozesse liefern. Des Weiteren erwiesen sich die ²H-Messungen als äußerst wertvoll, um die lokale Dynamik der Kationen im Detail zu untersuchen. Evolutionszeitabhängige STE-Messungen liefern detaillierte Erkenntnisse über die mikroskopischen Reorientierungsprozesse der Kationen. Es liegt eine isotrope Rotation durch Kleinwinkelsprünge der betrachteten C-D-Bindungen vor. Werden mittlere Sprungwinkel der elementaren Reorientierung angenommen, betragen diese ca. 5° (C8:BF₄) bzw. 11° (C3:TFSI). Aufgrund des einfachen Deuterierungsvorgangs können diese Untersuchungen leicht ausgeweitet werden, ein Ausblick auf die Untersuchung von IL-Wasser-Mischungen wurde bereits in Kap. 6.2 gegeben. Die aus den NMR-Experimenten ermittelten Zeitkonstanten sind mit den Ergebnissen aus Lichtstreuexperimenten der AG Blochowicz konform, gemessene Korrelationsfunktionen beider Methoden zeigen beispielsweise eine fast vollständige Übereinstimmung. Es sind le-

diglich moderate Unterschiede der Kationendynamik bei hohen Frequenzen zu verzeichnen. Die Messung von ^1H - und ^{19}F -Diffusionskoeffizienten der TFSI-Systeme im SFG ermöglichen die Analyse der langreichweitigen Dynamik von Kationen und Anionen. Für alle Proben liegt freie Diffusion vor, deren Temperaturabhängigkeit ist jeweils VFT-förmig. Durch die Messungen bei hohen Gradienten und langen Evolutionszeiten konnten Diffusionskoeffizienten aus der Literatur um ca. zwei Größenordnungen zu kleineren Werten erweitert werden [60]. Das Verhältnis der Diffusivität von Kationen und Anionen ändert sich mit der Größe des Kations, bei kurzen Alkylketten weist das Kation größere, bei langen Kettenlängen niedrigere Diffusionskoeffizienten auf.

Kombiniert man die Zeitkonstanten der Strukturrelaxation mit den Diffusionskoeffizienten, ist damit die Gültigkeit der SED-Relation für Kationen und Anionen in einem weiten Temperaturbereich von über 130 K überprüfbar. Im Falle der Anionen ist diese Relation unabhängig von der Alkylkettenlänge erfüllt, das Produkt von D und τ_{peak} bleibt im gesamten Temperaturbereich konstant. Im Gegensatz dazu sinkt das entsprechende Produkt für die Kationen mit langer Alkylkette bei Abkühlung ab. Die C6:TFSI- und C8:TFSI-Proben zeigen eine im Vergleich zur Rotation verlangsamte Diffusion, $D(T) \cdot \tau_{\text{peak}}(T)$ wird bei tiefen Temperaturen kleiner. Für einkomponentige Glasbildner wird bei Abkühlung ein umgekehrtes Verhalten bei Zusammenbruch der SED-Relation beobachtet [143, 228]. Die Verringerung des SED-Produkts in vorliegenden IL kann über die steigenden strukturellen Heterogenitäten bei Verlängerung der Alkylkette erklärt werden. Vor dem Bild einer Aggregation von Kationen können diese anscheinend lokal unbehindert reorientieren, was durch die FC-Messungen unterstützt wird. Allerdings ist die Diffusion relativ dazu verlangsamt, die langreichweitige Bewegung der Kationen in solch einem Aggregat ist behindert. Da die Diffusionskoeffizienten über Verschiebungen im Mikrometerbereich gemessen wurden, und daher über viele solcher lokalen Strukturen mitteln, äußert sich diese Barriere in einem abgesenkten Diffusionskoeffizienten. Die Existenz von strukturellen Inhomogenitäten auf mikroskopischer Skala in den TFSI-Systemen hat somit einen unmittelbaren Einfluss auf den langreichweitigen Transport in den untersuchten IL. Eine getrennte Charakterisierung der Aggregatdynamik ähnlich zu [65] ist allerdings nicht möglich.

Dessen ungeachtet ermöglicht die Kombination mit NMR-Messungen eine umfassende dynamische Beschreibung der betrachteten Systeme. Insgesamt entsteht ein konsistentes Bild der lokalen und langreichweitigen Dynamik von Anionen und Kationen. Obwohl deren Dynamik in einem weiten Temperaturbereich sehr ähnlich ist, entkoppelt sie für tiefe Temperaturen und großen Längenskalen, da die Kationendiffusion relativ zur Rotation verlangsamt. Durch die hier durchgeführte Verbindung von Korrelationszeiten und Diffusionskoeffizienten können die Auswirkungen der mikroskopischen Strukturen auf Rotation und Translation der Kationen studiert werden.



9 Fazit

In der vorliegenden Dissertation wurden ionische, glasbildende Mischsysteme mit verschiedenen NMR-Experimenten studiert. Für viele ionische Mischsysteme finden sich strukturelle Inhomogenitäten, die sich auf ihre Dynamik auswirken. Da solche Systeme oft für spezifische Anwendungen interessant sind, beispielsweise in der Energietechnik, wurde in dieser Arbeit deren Dynamik vor dem Hintergrund ihrer inhomogenen Struktur analysiert. Aufgrund der Isotopensensitivität von NMR-Experimenten konnte dabei die Dynamik der einzelnen Komponenten getrennt betrachtet werden. Es wurden zwei anwendungsrelevante Stoffklassen zur Analyse ausgewählt, Polymerelektrolyte (PE) und Ionische Flüssigkeiten (IL). Erstere werden in vielen mobilen Endgeräten als Elektrolyt verwendet, letztere finden hauptsächlich in der chemischen Industrie Anwendung.

Als Modellsysteme für PE dienen PPG-LiClO₄ und PPG-LiTFSI in drei verschiedenen Salzkonzentrationen. Die Mischungen mit mittleren Salzkonzentrationen zeigen eine Mikrophasenseparation in salzreiche und salzarme Domänen. In diesen Mischungen wird zudem eine erhöhte Ionenleitfähigkeit beobachtet. Die untersuchten IL beinhalten jeweils Imidazol-Kationen, welche mit BF₄- bzw. TFSI-Anionen kombiniert werden. Durch die systematische Verlängerung der Restgruppe der Kationen können in diesen IL strukturelle Inhomogenitäten variiert werden, die sich beispielsweise in einer Aggregation der Kationen bei langen Restgruppen äußern. Beide untersuchten Stoffklassen sind gute Glasbildner, und zeichnen sich durch eine nicht-Arrhenius-förmige Temperaturabhängigkeit der Dynamik und nichtexponentielle Korrelationsfunktionen aus. Sie zeigen gleichzeitig auch prominente strukturelle Heterogenitäten, die durch Variation der Zusammensetzung variiert werden können. Um deren Auswirkung auf die molekulare Dynamik und damit Eigenschaften wie den Ionen-transport zu untersuchen, wurden Experimente durchgeführt, die auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen diese Dynamik zugänglich machen. Die langreichweitige Diffusion beider Stoffklassen konnte für alle jeweiligen Komponenten mittels SFG-NMR charakterisiert werden. Deren lokale Dynamik wurde mit SGR-Messungen im Festfeld und frequenzabhängigen FC-Messungen analysiert. Zusätzlich ermöglichten ⁷Li- und ²H-STE-Experimente an Lithiumionen (PE) und teildeuterten Kationen (IL) den Zugang zu deren Korrelationsfunktionen in der Zeitdomäne.

Alle verwendeten PE zeigen unter Salzzugabe eine starke Verlangsamung der Bewegung aller Komponenten. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Polymer, Lithiumion und Anion bleibt dabei identisch. Damit ist die diffusive Bewegung der einzelnen Komponenten auf großen Längenskalen gekoppelt. Für die PE beider Lithiumsalze wurde in SGR- und FC-Messungen eine heterogene lokale Dynamik gefunden. Mit einer Kombination aus unterschiedlichen NMR-Messungen konnten Korrelationszeiten in einem Zeitbereich von mehr als 10 Größenordnungen abgedeckt werden.

Für die Systeme mit hoher Salzkonzentration wird aus den Masterkurven der ¹H-NMR-Suszeptibilitäten deutlich, dass trotz heterogener Dynamik jeweils homogene Mischungen vorliegen. Diese zeigen auf reduzierter Zeitskala in ihren Masterkurven die gleiche Rouse-dynamik wie das reine PPG. Offensichtlich wird die inhärente Polymerdynamik nicht durch

Salzzugabe beeinflusst. Erstaunlicherweise findet sich auch für die Lithiumionen dieser Mischungen der Einfluss von Rousedynamik. Die Ionen sind so stark von dem Polymer komplexiert, dass sie die Polymerdynamik imitieren. Die gezeigten FC-Daten sind dafür der erste experimentelle Hinweis, obwohl dieser Bewegungsmechanismus schon früh in Simulationen demonstriert wurde.

Im Falle der Mischungen mit mittlerer Salzkonzentration fanden sich bimodale ^1H -Suszeptibilitäten, hier äußert sich die Mikrophasenseparation direkt in den frequenzabhängigen Messungen. Folglich ergaben sich zwei Korrelationszeiten korrespondierend zu langsamer und schneller Segmentbewegung des Polymers in salzreichen bzw. salzarmen Phasen. Für alle Mischungen stimmt die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten, für mittlere Salzkonzentrationen die des langsamen Prozesses, mit derjenigen der inversen Diffusionskoeffizienten überein. Diffusion und Segmentrelaxation des Polymers sind also insbesondere auch in den Systemen mit strukturellen Inhomogenitäten gekoppelt. Vergleicht man lokale Lithium- und Polymerdynamik, so bewegen sich die Ionen stets langsamer als die Polymersegmente. Jedoch zeigte sich auch hier eine gemeinsame Temperaturabhängigkeit.

Es ergab sich ein umfassendes Bild über die Bewegung der Lithiumionen, von mikroskopischer Dynamik bis hin zum langreichweitigen Transport. Damit ein Lithiumion den Ort wechseln kann, müssen sich erst die umliegenden Polymersegmente reorientieren, diese weisen also in Relation kürzere Korrelationszeiten auf. Auf intermediärer Zeitskala wird die Dynamik der Lithiumionen von der Rousedynamik des Polymers dominiert. Auf großen Längenskalen entspricht die Temperaturabhängigkeit der Ionendiffusion derjenigen des Polymers.

Um diese Kopplungsmechanismen in Beziehung zu setzen, wurde durch die Korrelation des Lithiumtransports (D_{Li}) mit der Segmentbewegung (τ_{H}) die SED-Relation zwischen den beiden Komponenten untersucht. Das Produkt $D_{\text{Li}} \cdot \tau_{\text{H}}$ ist konstant im gesamten Temperaturbereich, unabhängig von strukturellen Effekten. Der Lithiumtransport und damit die Leitfähigkeit von PE ist also durch die Mobilität der Polymersegmente bestimmt. Diese sinkt stark unter Erhöhung der Salzkonzentration ab. Daher weisen die 30:1 und 15:1 Mischungen eine höhere Leitfähigkeit als die 6:1 Mischungen auf. Hier liegt ein besseres Verhältnis von hoher Ionendichte in salzreichen und von ausreichend mobilen Polymersegmenten in den salzarmen Phasen vor.

Der zweite Fokus dieser Arbeit lag auf der Charakterisierung der Anionen- und Kationendynamik in IL. In der lokalen Dynamik dieser Komponenten ist die strukturelle Relaxation von interen Bewegungsfreiheitsgraden der Moleküle überlagert, was eine eindeutige Auswertung der SGR mit konventionellen NMR-Messungen verhindert. Es gelang jedoch über frequenzabhängige Messungen der SGR-Relaxationszeit mittels FC-NMR, den Beitrag der strukturellen Relaxation zu separieren. Unter der Variation der Kationgröße von C3 auf C8:TFSI finden sich moderate Unterschiede in der Dynamik der Komponenten. Trotz der in der Literatur beobachteten Kationaggregate für hohe Kettenlängen findet sich kein langsamer Bewegungsprozess zusätzlich zur Rotationsdynamik in den ^1H -Masterkurven. Die lokale Dynamik der Kationen und Anionen scheint von diesen strukturellen Heterogenitäten unbeeinflusst und zeigt für beide Komponenten, unabhängig von der Kationgröße, eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Durch die Teildeuterierung der Kationen einiger ausgewählter IL konnte deren mikroskopische Dynamik anhand evolutionszeitabhängiger STE-Messungen im Detail analysiert werden. Der elementare Bewegungsmechanismus der Rotation besteht aus isotropen Rotationssprüngen, die einen hohen Anteil kleinwinkliger Bewegung aufweisen. Zusätzlich erweitert die Kombination aus ^1H - und ^2H -NMR Zeitkonstanten den zugänglichen dynami-

schen Bereich. Damit sind erstmals belastbare Korrelationszeiten der Kation- und Anion-rotationsdynamik aus NMR-Messungen in einem weiten Temperaturbereich verfügbar. Diese bilden insbesondere die lokale Kationdynamik von der schnellen Bewegung in der Flüssigkeit (τ im Pikosekundenbereich) bis zur langsamen Dynamik beim glasartigen Erstarren ab (τ im Sekundenbereich). Ergebnisse verschiedener NMR-Experimente geben übereinstimmend detaillierten Zugang zur Form der zugrundeliegenden Spektraldichten. Im Vergleich mit kalorimetrischen Messungen und Korrelationszeiten aus LS-Experimenten kann, beispielsweise bei den gemessenen Korrelationsfunktionen, qualitativ und quantitativ eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt werden.

Durch Messung der Selbstdiffusion von Anionen und Kationen in den TFSS-Systemen konnten Literaturdaten um 2 Größenordnungen hin zu kleinen Diffusionskoeffizienten erweitert werden. Dies erlaubte die Untersuchung der Kopplung von Rotations- und Translationsdynamik auch bei tiefen Temperaturen. Es findet sich für die Anionen eine Gültigkeit der SED-Relation im gesamten Temperaturbereich. Hingegen wird für die Kationen ein *breakdown* dieser Relation beobachtet, wenn durch Vergrößerung der Restgruppe die strukturellen Heterogenitäten der Proben erhöht ist. Dieser *breakdown* äußert sich in einer Verlangsamung der Diffusion im Verhältnis zur Reorientierungsdynamik und folglich einer Verringerung des Wertes von $D \cdot \tau_{\text{peak}}$ bei tiefen Temperaturen. Für einkomponentige Glasbildner wird im Gegensatz dazu bei tiefen Temperaturen der umgekehrte Effekt beobachtet. Hier konnte dieser ungewöhnliche Verlauf des SED-Produkts vor dem Hintergrund von Kationaggregaten motiviert werden, die zu Diffusionsbarrieren für die Kationen führen. Bei tiefen Temperaturen kann der Effekt durch größere Kationaggregate verstärkt werden. Es liegt demnach ein direkter Einfluss von inhomogener Verteilung der Kationen auf deren Transporteigenschaften vor, der sich über die Länge der Restgruppen variieren lässt.

Alles in Allem zeigen beide Stoffklassen eine für Glasbildner typische heterogene Dynamik, welche mit einer Kombination von NMR-Experimenten im Detail studiert wurde. Hier zeigen sich in beiden Stoffklassen ausgeprägte Kopplungsmechanismen der einzelnen Komponenten untereinander. Inhomogenitäten in der Struktur äußern sich jeweils in deren Dynamik, jedoch abhängig vom System auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen. Für PE finden sich bei Mischungen mittlerer Salzkonzentration Anteile langsamer und schneller lokaler Reorientierung in der Segmentrelaxation. Bei IL wird eine relative Verlangsamung der diffusiven Bewegung beobachtet, wenn die Kationgröße erhöht wird. In verschiedenen Stoffklassen ergeben sich dadurch unterschiedliche Kopplungseffekte der einzelnen Komponenten. Während in PE die SED-Relation zwischen Lithiumdiffusion und Segmentreorientierung für alle Salzkonzentrationen erfüllt ist, führt eine erhöhte Inhomogenität in IL schon zu einer Entkopplung von Rotation und Translation innerhalb der Kationbewegung.

In dieser Arbeit durchgeführte NMR-Studien demonstrieren die komplexen Zusammenhänge zwischen den Bewegungsprozessen in ionischen Mischsystemen. Aufgefundene strukturelle Inhomogenitäten beeinflussen direkt die lokale und langreichweitige Bewegung der Komponenten und damit anwendungsrelevante Größen. Für das Design neuer Materialien mit spezifischen Eigenschaften wie einer hohen Leitfähigkeit sind die gewonnenen Kenntnisse über entsprechende Mechanismen essentiell. Da die Ausprägung solcher Effekte stark systemabhängig ist, sind zu deren Verständnis detaillierte Forschungsarbeiten zur mikroskopischen und makroskopischen Dynamik notwendig. Diese konnten im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel von PE und IL umfassend erbracht werden.



A Weitere Abbildungen

A.1 Probenpräparation

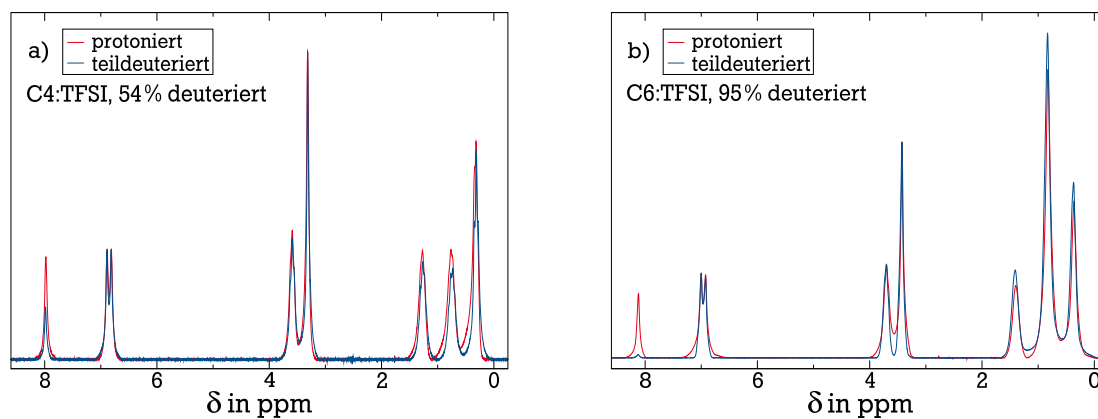


Abb. A.1: ^1H - und ^2H -Spektren der protonierten (blau) und teildeuterierten (rot) IL C4:TFSI und C6:TFSI. Die Deuterierungsgrade sind im Bild vermerkt.

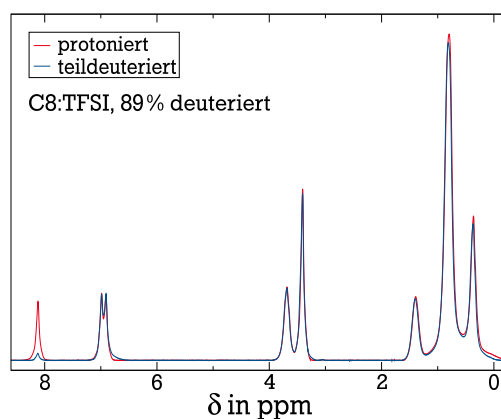


Abb. A.2: ^1H - und ^2H -Spektren der protonierten (blau) und teildeuterierten (rot) IL C8:TFSI. Der Deuterierungsgrad ist im Bild vermerkt.

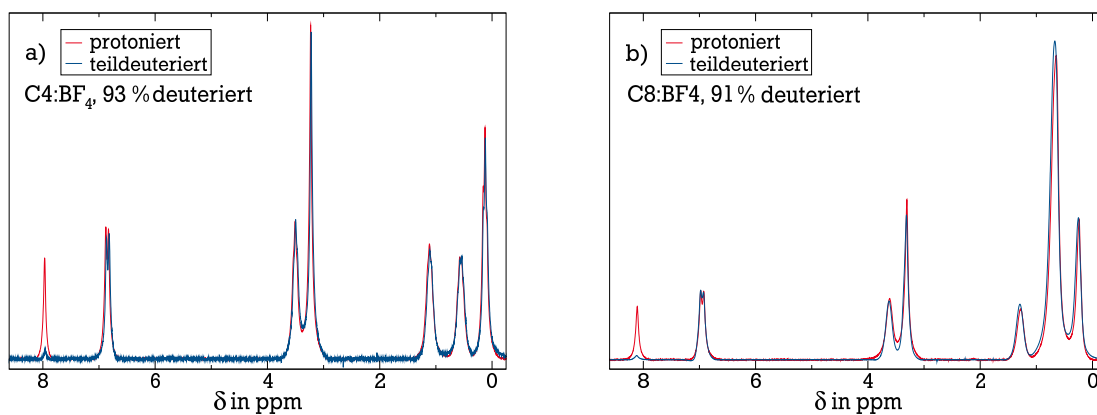


Abb. A.3: ^1H - und ^2H -Spektren der protonierten (blau) und teildeuterierten (rot) IL $\text{C}_4\text{:BF}_4$ und $\text{C}_6\text{:BF}_4$. Die Deuterierungsgrade sind im Bild vermerkt.

A.2 Polymerelektrolyte

^1H Spektren

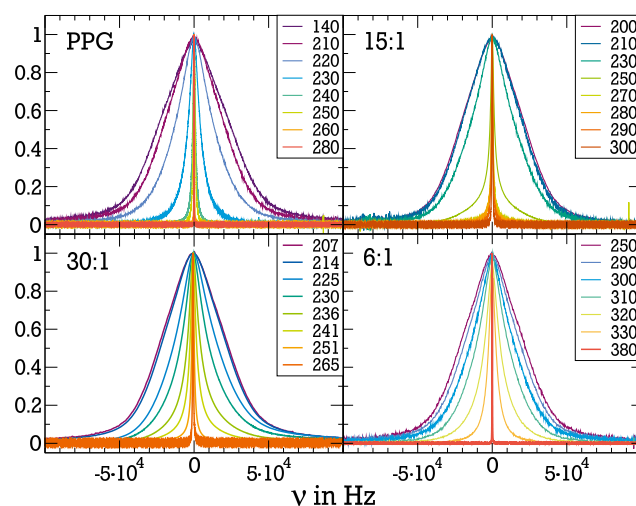


Abb. A.4: ^1H -Spektren von reinem PPG und den PPG- LiClO_4 Mischungen, Salzkonzentrationen sind in den Bildern vermerkt. Das Bild ist angelehnt an [155].

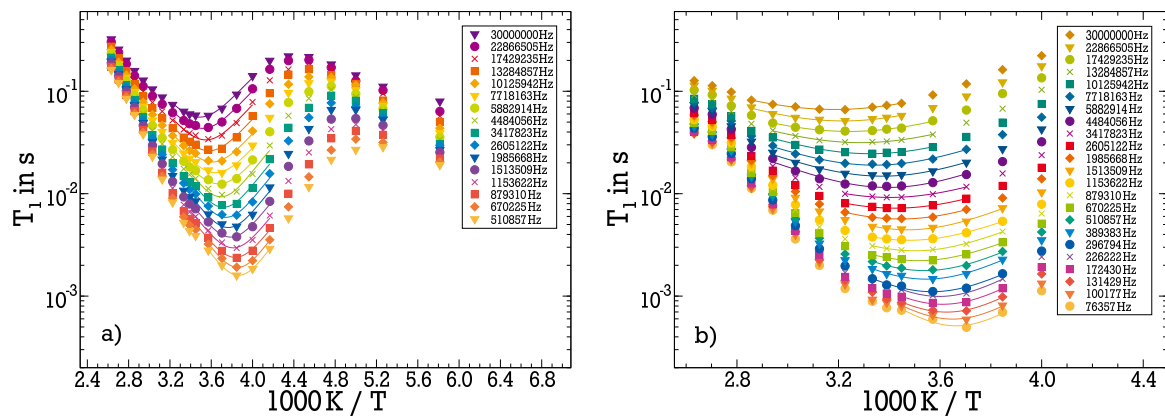


Abb. A.5: Frequenzabhängige T_1 -Minima von a) PPG-LiClO₄ 30:1 und b) PPG-LiClO₄ 15:1. Die Linien sind Parabelfits an die Minimumsregionen.

A.3 Ionische Flüssigkeiten

^1H FC-Messungen

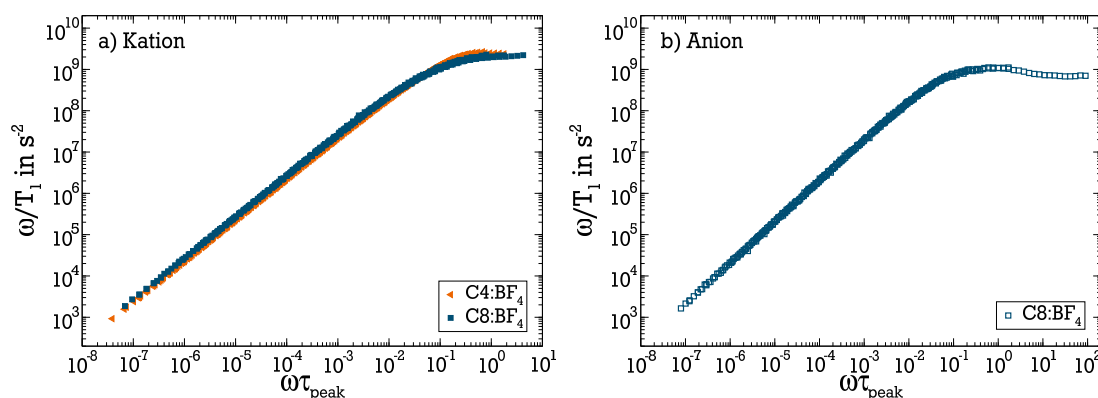


Abb. A.6: a) ^1H -FC-Masterkurven der Kationen von C4:BF_4 und C8:BF_4 und b) ^{19}F -FC-Masterkurve des Anions von C8:BF_4 . Alle Masterkurven sind mit einer um τ_{peak} reduzierten Frequenzskala dargestellt.

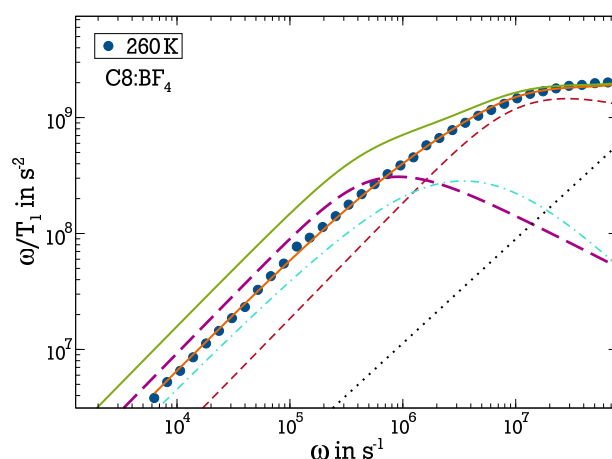


Abb. A.7: ^1H -FC-Suszeptibilität von C8:BF_4 bei 260 K. Deren Anpassung (orange) entspricht dem Vorgehen in Kap. 8.2.2, mit einem CD -Anteil (rot) mit τ_{peak} und β_{CD} aus ^2H -SGR-Messungen und einem Translationsanteil (türkis). Die Steigung der Hochfrequenzflanke (schwarz) stammt aus der Anpassung niedrigerer Temperaturen. Zusätzlich ist eine Abschätzung des Aggregat-Peaks (lila) aus LS-Daten gezeigt. Dessen Zeitkonstante stammt aus extrapolierten $\tau_{\text{agg}}/\tau_{\alpha}$, Höhe (Verhältnis zu α -Prozess) und Form entsprechen den LS-Daten [65]. Die grüne Linie gibt die Anpassung der FC-Daten inklusive Aggregat-Peak wieder.

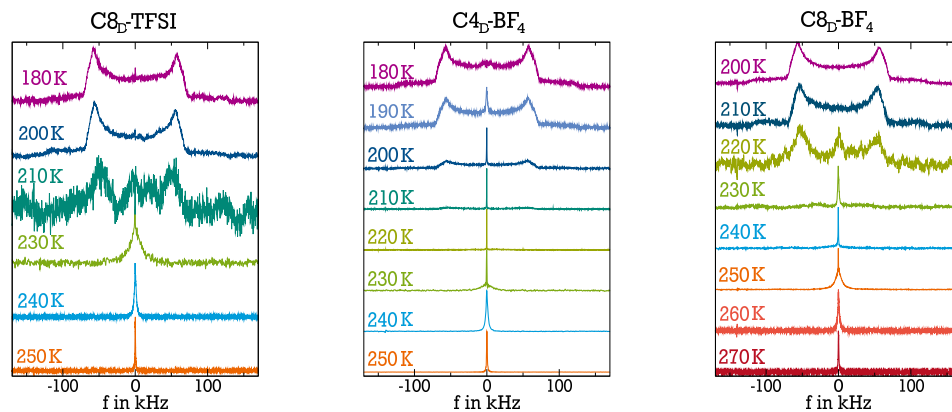


Abb. A.8: Temperaturabhängige ²H-Spektren der teildeutierten IL. Für C₃₄:TFSI wurden diese Spektren zwar aufgenommen, zeigen jedoch alle einen (kleinen) Zusatzbeitrag, hervorgerufen durch eine Verunreinigung der B₁-Spule im Probenkopf.



Literatur

- [1] H. Zhang u. a. "Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives". In: *Chem. Soc. Rev.* 46 (3 2017), S. 797–815.
- [2] M. Watanabe u. a. "Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices". In: *Chem. Rev.* 117.10 (2017), S. 7190–7239.
- [3] M. Armand und J.-M. Tarascon. "Building Better Batteries". In: *Nature* 451 (2008), S. 652–657.
- [4] Ch. Sun u. a. "Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries". In: *Nano Energy* 33.Supplement C (2017), S. 363 –386.
- [5] K. S. Ngai u. a. "A Review of Polymer Electrolytes: Fundamental Approaches and Applications". In: *Ionics* 22 (2016), S. 1259–1279.
- [6] L. Long u. a. "Polymer electrolytes for lithium polymer batteries". In: *J. Mater. Chem. A* 4 (26 2016), S. 10038–10069.
- [7] C. T. Imrie, M. D. Ingram und G. S. McHattie. "Ion transport in glassy polymer electrolytes". In: *J. Phys. Chem. B* 103.20 (1999), S. 4132–4138.
- [8] P. V. Wright. "Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide)". In: *Brit. Polym. J.* 7.5 (1975), S. 319–327.
- [9] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot u. a. "Fast ion transport in solids". In: *Electrodes and Electrolytes* 131 (1979).
- [10] S. B. Aziz u. a. "A Conceptual Review on Polymer Electrolytes and Ion Transport Models". In: *J. Sc.: Adv. Mater. Devices* 3 (2018), S. 1–17.
- [11] P. V. Wright. "Polymer electrolytes - the early days". In: *Electrochim. Acta* 43.10 (1998), S. 1137 –1143.
- [12] R. Frech u. a. "Crystalline and amorphous phases in the poly(ethylene oxide)-LiCF₃SO₃ system". In: *Macromolecules* 32.3 (1999), S. 808–813.
- [13] M. C. Wintersgill u. a. "Electrical conductivity, DSC and NMR studies of PEG and PPG containing lithium salts". In: *Solid State Ionics* 135.1-4 (2000), S. 155–161.
- [14] C. Berthier u. a. "Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts". In: *Solid State Ionics* 11.1 (1983), S. 91 –95.
- [15] C. Roux u. a. "Physical Properties of (PPO)_n(LiTFSI) Polymer Electrolytes: Nuclear Magnetic Resonance Investigation and Comparison with (PEO)_n(LiTFSI)". In: *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996), S. 7005–7017.
- [16] Y.-P. Liao u. a. "Grain boundaries and the influence of the ionophilic - ionophobic balance on ⁷Li and ¹⁹F NMR and conductivity in low-dimensional polymer electrolytes with lithium tetrafluoroborate". In: *Electrochim. Acta* 53 (2007), S. 1444–1454.
- [17] D. Golodnitsky u. a. "Review - On Order and Disorder in Polymer Electrolytes". In: *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015), A2551–A2566.
- [18] J. Mindemark u. a. "Beyond PEO - Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes". In: *Prog. Polym. Sci.* 81 (2018), S. 114–143.
- [19] C. Vachon u. a. "Microphase Separation and Conductivity Behavior of Poly(propylene oxide)-Lithium Salt Electrolytes". In: *Macromolecules* 28.16 (1995), S. 5585–5594.

- [20] T. Furukawa u. a. "Microphase separation and ion-conduction mechanisms in poly(propylene oxide)/lithium perchlorate (LiClO_4) complexes". In: *J. Polym. Sci. Part B: Polym.* 40.7 (2002), S. 613–622.
- [21] P. Carlsson u. a. "Neutron-scattering studies of a polymer electrolyte, PPO - LiClO_4 ". In: *Solid State Ionics* 113 (1998), S. 139–147.
- [22] F. Fan, Y. Wang und A. P. Sokolov. "Ionic Transport, Microphase Separation, and Polymer Relaxation in Poly(propylene glycol) and Lithium Perchlorate Mixtures". In: *Macromolecules* 46.23 (2013), S. 9380–9389.
- [23] C. Roux und J.-Y. Sanchez. "Ionic conductivities of PPO-LiTFSI complexes". In: *Solid State Ionics* 72 (1994), S. 160–164.
- [24] A. Johansson, A. Gogoll und J. Tegenfeldt. "Diffusion and ionic conductivity in $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{PEG}_{10}$ and $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{PEG}_{10}$ ". In: *Polymer* 37.8 (1996), S. 1387–1393.
- [25] A. M. Christie u. a. "Increasing the Conductivity of Crystalline Polymer Electrolytes". In: *Nature* 433 (2005), S. 50–53.
- [26] C. Zhang u. a. "Structure and Conductivity of Small-Molecule Electrolytes $[\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]:\text{LiASF}_6$ ". In: *Chem. Mater.* 20 (2008), S. 4039–4044.
- [27] Y. Wang u. a. "Decoupling of Ionic Transport from Segmental Relaxation in Polymer Electrolytes". In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (8 2012), S. 088303.
- [28] T. Furukawa, M. Imura und H. Yuruzume. "Broad-Band Conductive Spectra of Polypropylene Oxide Complexed with LiClO_4 ". In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36.3R (1997), S. 1119.
- [29] K. Kano, Yo. Takahashi und T. Furukawa. "Molecular Weight Dependence of Ion-Mode Relaxation and DC Conduction in Polypropylene Oxide Complexed with LiClO_4 ". In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40.5R (2001), S. 3246.
- [30] I. M. Ward u. a. "NMR Studies of Ionic Mobility and Molecular Mobility in Polymer Electrolytes". In: *Electrochim. Acta* 40 (1995), S. 2071–2076.
- [31] K. Hayamizu, Y. Aihara und W. S. Price. "Correlating the NMR self-diffusion and relaxation measurements with ionic conductivity in polymer electrolytes composed of cross-linked poly(ethylene oxide-propylene oxide) doped with $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ". In: *J. Chem. Phys.* 113.11 (2000), S. 4785–4793.
- [32] K. Hayamizu u. a. " ^1H , ^7Li , and ^{19}F nuclear magnetic resonance and ionic conductivity studies for liquid electrolytes composed of glymes and polyetheneglycol dimethyl ethers of $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n = 3\text{--}50$) doped with $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ". In: *J. Chem. Phys.* 117.12 (2002), S. 5929–5939.
- [33] P. H. de Souza u. a. "Solid-State NMR, Ionic Conductivity, and Thermal Studies of Lithium-doped Siloxane-Poly(propylene glycol) Organic-Inorganic Nanocomposites". In: *Chem. Mater.* 13.10 (2001), S. 3685–3692.
- [34] M. Vogel, C. Herbers und B. Koch. "Effects of Salt and Nanoparticles on the Segmental Motion of Poly(ethylene oxide) in Its Crystalline and Amorphous Phases: ^2H and ^7Li NMR Studies". In: *J. Phys. Chem. B* 112.36 (2008), S. 11217–11226.
- [35] M. Vogel und T. Torbrügge. "Ion and polymer dynamics in polymer electrolytes PPO - LiClO_4 . I. Insights from NMR line-shape analysis". In: *J. Chem. Phys.* 125.5 (2006), S. 054905.
- [36] M. Vogel und T. Torbrügge. "Ion and polymer dynamics in polymer electrolytes PPO - LiClO_4 . II. ^2H and ^7Li NMR stimulated-echo experiments". In: *J. Chem. Phys.* 125.16 (2006), S. 164910.

- [37] S. Abbrent und S. Greenbaum. "Recent Progress in NMR Spectroscopy of Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries". In: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 18 (2013), S. 228–244.
- [38] P. Carlsson u. a. "Structural investigations of polymer electrolyte poly (propylene oxide)-LiClO₄ using diffraction experiments and reverse Monte Carlo simulation". In: *J. Chem. Phys.* 121.23 (2004), S. 12026–12037.
- [39] A. Maitra und A. Heuer. "Cation Transport in Polymer Electrolytes: A Microscopic Approach". In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (22 2007), S. 227802.
- [40] A. France-Lanord und J. C. Grossman. "Correlations from ion pairing and the Nernst-Einstein equation". In: *Phys. Rev. Lett.* 122.13 (2019), S. 136001.
- [41] D. J. Brooks u. a. "Atomistic Description of Ionic Diffusion in PEO-LiTFSI: Effect of Temperature, Molecular Weight, and Ionic Concentration". In: *Macromolecules* 51 (2018), S. 8987–8995.
- [42] O. Borodin und G. D. Smith. "Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/ LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations". In: *Macromolecules* 39 (2006), S. 1620–1629.
- [43] D. Diddens, A. Heuer und O. Borodin. "Understanding the Lithium Transport within a Rouse-Based Model for a PEO/LiTFSI Polymer Electrolyte". In: *Macromolecules* 43 (2010), S. 2028–2036.
- [44] E. Quartarone, P. Mustarelli und A. Magistris. "PEO-based composite polymer electrolytes". In: *Solid State Ionics* 110.1 (1998), S. 1 –14.
- [45] M. Marcinek u. a. "Electrolytes for Li-ion transport - Review". In: *Solid State Ionics* 276.Supplement C (2015), S. 107 –126.
- [46] K. N. Marsh, J. A. Boxall und R. Lichtenthaler. "Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review". In: *Fluid Phase Equilib.* 219.1 (2004), S. 93–98.
- [47] A. R. Katritzky u. a. "Correlation of the melting points of potential ionic liquids (imidazolium bromides and benzimidazolium bromides) using the CODESSA program". In: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 42.2 (2002), S. 225–231.
- [48] T. Zentel u. a. "Hydrogen bonding in protic ionic liquids: structural correlations, vibrational spectroscopy, and rotational dynamics of liquid ethylammonium nitrate". In: *J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 51.3 (2018), S. 034002.
- [49] S. Dasari und B. S. Mallik. "Nondiffusive Rotational Jump Dynamics in Ethyl Ammonium Nitrate". In: *J. Phys. Chem. B* 122.42 (2018), S. 9738–9746.
- [50] S. J. Bryant u. a. "Catanionic and chain-packing effects on surfactant self-assembly in the ionic liquid ethylammonium nitrate". In: *J. Coll. Int. Science* 540 (2019), S. 515–523.
- [51] M. Armand u. a. "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future". In: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. World Scientific, 2011, S. 129–137.
- [52] D. R. MacFarlane u. a. "Energy applications of ionic liquids". In: *Energy Environ. Sci.* 7 (1 2014), S. 232–250.
- [53] I. Osada u. a. "Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications". In: *Angew. Chem., Int. Ed.* 55.2 (2016), S. 500–513.
- [54] R. D. Rogers und K. R. Seddon. "Ionic liquids—solvents of the future?" In: *Science* 302.5646 (2003), S. 792–793.
- [55] K. R. Seddon. "Ionic liquids: a taste of the future". In: *Nat. Mater.* 2.6 (2003), S. 363.

-
- [56] J. R. Sangoro u. a. "Decoupling of ionic conductivity from structural dynamics in polymerized ionic liquids". In: *Soft Matter* 10 (20 2014), S. 3536–3540.
- [57] H. Weingärtner. "NMR studies of ionic liquids: Structure and dynamics". In: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 18.3 (2013), S. 183–189.
- [58] P. J. Griffin u. a. "Ion transport and structural dynamics in homologous ammonium and phosphonium-based room temperature ionic liquids". In: *J. Chem. Phys.* 142.8 (2015), S. 084501.
- [59] W. Xu, E. I. Cooper und C. A. Angell. "Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities". In: *J. Phys. Chem. B* 107.25 (2003), S. 6170–6178.
- [60] H. Tokuda u. a. "Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation". In: *J. Phys. Chem. B* 109.13 (2005), S. 6103–6110.
- [61] C. A. Angell, Y. Ansari und Z. Zhao. "Ionic Liquids: Past, present and future". In: *Faraday Discuss.* 154 (2012), S. 9–27.
- [62] R. Vanyúr, L. Biczók und Z. Miskolczy. "Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution". In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299.1-3 (2007), S. 256–261.
- [63] Y. Zhao u. a. "Aggregation of Ionic Liquids [C_nmim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in D₂O: A NMR Study". In: *J. Chem. Phys. B* 112.7 (2008), S. 2031–2039.
- [64] A. Triolo u. a. "Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids". In: *J. Phys. Chem. B* 111.18 (2007), S. 4641–4644.
- [65] F. Pabst, J. Gabriel und T. Blochowicz. "Mesoscale Aggregates and Dynamic Asymmetry in Ionic Liquids—Evidence from Depolarized Dynamic Light Scattering". In: *J. Phys. Chem. Lett.* (2019).
- [66] P. W. Anderson. "Through the glass lightly". In: *Science* 267.5204 (1995), S. 1615–1616. eprint: <https://science.sciencemag.org/content/267/5204/1615.6.full.pdf>. URL: <https://science.sciencemag.org/content/267/5204/1615.6>.
- [67] W. Gotze und L. Sjogren. "Relaxation processes in supercooled liquids". In: *Rep. Prog. Phys.* 55.3 (1992), S. 241.
- [68] H. Z. Cummins. "The liquid-glass transition: a mode-coupling perspective". In: *J. Phys.: Cond. Matt.* 11.10A (1999), A95.
- [69] P. Lunkenheimer und A. Loidl. "Dielectric spectroscopy of glass-forming materials: α -relaxation and excess wing". In: *Chem. Phys.* 284.1-2 (2002), S. 205–219.
- [70] K. L. Ngai. "Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances". In: *J. Non-Cryst. Solids* 275.1-2 (2000), S. 7–51.
- [71] R. Böhmer u. a. "Dynamic heterogeneity in supercooled ortho-terphenyl studied by multidimensional deuterium NMR". In: *Europhys. Lett.* 36.1 (1996), S. 55.
- [72] R. Böhmer u. a. "Dynamics of supercooled liquids and glassy solids". In: *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* 39.3 (2001), S. 191–267.
- [73] N. Menon, S. R. Nagel und D. C. Venerus. "Dynamic viscosity of a simple glass-forming liquid". In: *Phys. Rev. Lett.* 73.7 (1994), S. 963.
- [74] R. Kahlau u. a. "Generalization of the Cole - Davidson and Kohlrausch functions to describe the primary response of glass-forming systems". In: *J. Phys.: Cond. Mat.* 22.36 (2010), S. 365101.

-
- [75] F. Stickel, E. W. Fischer und R. Richert. "Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data". In: *J. Chem. Phys.* 104.5 (1996), S. 2043–2055.
- [76] V. Lubchenko. "Theory of the structural glass transition: A pedagogical review". In: *Adv. Phys.* 64.3 (2015), S. 283–443.
- [77] R. Böhmer u. a. "Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers". In: *J. Chem. Phys.* 99.5 (1993), S. 4201–4209.
- [78] V. N. Novikov und A. P. Sokolov. "Poisson's ratio and the fragility of glass-forming liquids". In: *Nature* 431.7011 (2004), S. 961.
- [79] B. Schmidtke u. a. "From boiling point to glass transition temperature: Transport coefficients in molecular liquids follow three-parameter scaling". In: *Phys. Rev. E* 86.4 (2012), S. 041507.
- [80] M. D. Ediger, C. A. Angell und S. R. Nagel. "Supercooled liquids and glasses". In: *J. Phys. Chem.* 100.31 (1996), S. 13200–13212.
- [81] N. Petzold u. a. "Evolution of the dynamic susceptibility in molecular glass formers: Results from light scattering, dielectric spectroscopy, and NMR". In: *J. Chem. Phys.* 138.12 (2013), 12A510.
- [82] C. Gainaru, W. Hiller und R. Böhmer. "A Dielectric Study of Oligo- and Poly(propylene glycol)". In: *Macromolecules* 43.4 (2010), S. 1907–1914.
- [83] M. Goldstein. "Viscous liquids and the glass transition: a potential energy barrier picture". In: *J. Chem. Phys.* 51.9 (1969), S. 3728–3739.
- [84] G. P. Johari und M. Goldstein. "Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules". In: *J. Chem. Phys.* 53.6 (1970), S. 2372–2388.
- [85] G. P. Johari. "Localized molecular motions of β -relaxation and its energy landscape". In: *J. Non-Cryst. Solids* 307 (2002), S. 317–325.
- [86] M. Vogel und E. A. Rössler. "On the nature of slow β -process in simple glass formers: a ^2H NMR study". In: *J. Phys. Chem. B* 104.18 (2000), S. 4285–4287.
- [87] M. Vogel. *^2H -NMR-Untersuchung der Sekundärrelaxation in organischen Glasbildnern*. Dissertation, Universität Bayreuth. 2000.
- [88] T. Blochowicz. *Broadband Dielectric Spectroscopy in Neat and Binary Molecular Glass Formers*. Dissertation, Universität Bayreuth. 2003.
- [89] W. Götze. "Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics". In: *J. Phys.: Cond. Matt.* 11.10A (1999), A1.
- [90] A. Kudlik u. a. "The dielectric response of simple organic glass formers". In: *J. Mol. Struct.* 479.2-3 (1999), S. 201–218.
- [91] U. Schneider u. a. "Excess wing in the dielectric loss of glass formers: A Johari-Goldstein β relaxation?" In: *Phys. Rev. Lett.* 84.24 (2000), S. 5560.
- [92] G. R. Strobl. *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding their Structures and Behavior*. 3rd Edition. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007.
- [93] M. Vogel. *Physik weicher Materie*. Vorlesungsskript. 2016.
- [94] R. A. L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford: Oxford University Press, 2002.
- [95] M. J. Hofmann. *Field-Cycling NMR as a Tool of Molecular Rheology*. Dissertation, Universität Bayreuth. 2016.

-
- [96] S. Kariyo u. a. "From Simple Liquid to Polymer Melt. Glassy and Polymer Dynamics Studied by Fast Field Cycling NMR Relaxometry: Rouse Regime". In: *Macromolecules* 41.14 (2008), S. 5322–5332.
- [97] B. Kresse u. a. "All Polymer Diffusion Regimes Covered by Combining Field-Cycling and Field-Gradient ^1H NMR". In: *Macromolecules* 48.13 (2015), S. 4491–4502.
- [98] M. Hofmann u. a. "Field-cycling relaxometry as a molecular rheology technique: common analysis of NMR, shear modulus and dielectric loss data of polymers vs dendrimers". In: *Macromolecules* 48.20 (2015), S. 7521–7534.
- [99] M. Doi und S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Bd. 73. Oxford University Press, 1988.
- [100] R. M. Fuoss und C. A. Kraus. "Properties of Electrolytic Solutions. IV. The Conductance Minimum and the Formation of Triple Ions Due to the Action of Coulomb Forces¹". In: *J. Am. Chem. Soc.* 55.6 (1933), S. 2387–2399.
- [101] Y. Marcus und G. Hefter. "Ion pairing". In: *Chem. Rev.* 106.11 (2006), S. 4585–4621.
- [102] B. Qiao u. a. "Supramolecular Regulation of Anions Enhances Conductivity and Transference Number of Lithium in Liquid Electrolytes". In: *J. Am. Chem. Soc.* 140.35 (2018), S. 10932–10936.
- [103] M. C. Lonergan, D. F. Shriver und M. A. Ratner. "Polymer electrolytes: The importance of ion-ion interactions in diffusion dominated behavior". In: *Electrochim. Acta* 40.13-14 (1995), S. 2041–2048.
- [104] G. E. Murch. "The Haven ratio in fast ionic conductors". In: *Solid State Ionics* 7.3 (1982), S. 177–198.
- [105] T. Fromling u. a. "Enhanced lithium transference numbers in ionic liquid electrolytes". In: *J. Phys. Chem. B* 112.41 (2008), S. 12985–12990.
- [106] T. Feiweier u. a. "Decoupling of lithium and proton self-diffusion in supercooled LiCl: 7H₂O: A nuclear magnetic resonance study using ultrahigh magnetic field gradients". In: *J. Chem. Phys.* 105.14 (1996), S. 5737–5744.
- [107] S. Schneider und M. Vogel. "NMR Studies on the Coupling of Ion and Water Dynamics on Various Time and Length Scales in Glass-Forming LiCl Aqueous Solutions". In: *J. Chem. Phys.* 149 (2018), S. 104501.
- [108] D. M. Pesko u. a. "Negative transference numbers in poly (ethylene oxide)-based electrolytes". In: *J. Electrochem. Soc.* 164.11 (2017), E3569–E3575.
- [109] M. Becher. ^1H und ^2H Field-Cycling-NMR an verschieden protoniertem und deuteriertem Toluol. Masterarbeit, Technische Universität Darmstadt. 2015.
- [110] M. Levitt. *Spin Dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. 2nd Edition. Chichester: Wiley, 2008.
- [111] R. Kimmich. *NMR - Tomography, Diffusometry, Relaxometry*. 1st Edition. Berlin: Springer, 1997.
- [112] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. 2nd Revised ed. Oxford: Clarendon Press, 1961.
- [113] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. London: Academic Press Limited, 1994.
- [114] C. P. Slichter. *Principles of magnetic resonance*. Bd. 1. Springer Science & Business Media, 2013.
- [115] M. Scheuermann u. a. *Magnetische Kernspinresonanz zum Studium der molekularen Dynamik*. Phys. Praktikum für Fortgeschrittene, TU Darmstadt. 2009.

-
- [116] F. Bloch. "Nuclear induction". In: *Phys. Rev.* 70.7-8 (1946), S. 460.
- [117] O. Lips. *NMR-Untersuchungen an schnellen Ionenleitern von LaF₃-Typ*. Dissertation, TU Darmstadt. 2004.
- [118] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound. "Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption". In: *Phys. Rev.* 73 (7 1948), S. 679–712.
- [119] D. Kruk, A. Herrmann und E. A. Rössler. "Field-cycling NMR relaxometry of viscous liquids and polymers". In: *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 63 (2012), S. 33 –64.
- [120] P. A. Beckmann. "Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids". In: *Phys. Rep.* 171.3 (1988), S. 85 –128.
- [121] M. Haaks, St. W. Martin und M. Vogel. "Relation of short-range and long-range lithium ion dynamics in glass-ceramics: Insights from ⁷Li NMR field-cycling and field-gradient studies". In: *Phys. Rev. B* 96 (10 2017), S. 104301.
- [122] M. Haaks. *Ion dynamics in solid state batteries: A ⁷Li NMR study*. Dissertation, TU Darmstadt. 2018.
- [123] Y. Ayant u. a. "Calcul des densités spectrales résultant d'un mouvement aléatoire de translation en relaxation par interaction dipolaire magnétique dans les liquides". In: *J. Phys.* 36.10 (1975), S. 991–1004.
- [124] R. Meier. *Molecular Liquids and Polymers Investigated by Field Cycling ¹H NMR Relaxometry: Impact of Rotational and Translational Dynamics on Relaxation*. Dissertation, Universität Bayreuth. 2014.
- [125] R. Diaz-Calleja. "Comment on the maximum in the loss permittivity for the Havriliak-Negami equation". In: *Macromolecules* 33.24 (2000), S. 8924–8924.
- [126] D. Demuth u. a. "²H NMR Studies on the Dynamics of Pure and Mixed Hydrogen-Bonded Liquids in Confinement". In: *Z. Phys. Chem.* 232 (2018), S. 1059–1087.
- [127] R. Meier u. a. "Intermolecular relaxation in glycerol as revealed by field cycling ¹H NMR relaxometry dilution experiments". In: *J. Chem. Phys.* 136.3 (2012), S. 034508.
- [128] P. Henritzi, A. Bormuth und M. Vogel. "Interpretation of ¹H and ²H spin-lattice relaxation dispersions: Insights from molecular dynamics simulations of polymer melts". In: *Solid State Nucl. Mag.* 54 (2013), S. 32–40.
- [129] R. Böhmer und G. Hinze. "Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuteron nuclear magnetic resonance spectroscopy". In: *J. Chem. Phys.* 109.1 (1998), S. 241–248.
- [130] U. Tracht, A. Heuer und H.-W. Spiess. "Geometry of reorientational dynamics in supercooled poly (vinyl acetate) studied by ¹³C two-dimensional nuclear magnetic resonance echo experiments". In: *J. Chem. Phys.* 111.8 (1999), S. 3720–3727.
- [131] M. Sattig. *Dynamics of water and aqueous solutions in geometrical confinement*. Dissertation, TU Darmstadt. 2016.
- [132] J. H. Van Vleck. "The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals". In: *Phys. Rev.* 74.9 (1948), S. 1168.
- [133] G. E. Pake. "Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: fine structure of the proton line". In: *J. Chem. Phys.* 16.4 (1948), S. 327–336.
- [134] A. Fick. "V. On liquid diffusion". In: *London, Edinburgh, and Dublin Phil. Mag. and J. of Science* 10.63 (1855), S. 30–39.
- [135] P. T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Revised. Oxford: Clarendon Press, 1993. ISBN: 978-0-198-53997-1.

-
- [136] M. Rosenstihl. *Untersuchung der Translationsdynamik von Wasser in Proteinmatrizen mit Hilfe von Feldgradienten-NMR*. Dissertation, TU Darmstadt. 2012.
- [137] A. Einstein. "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen". In: *Annalen der physik* 322.8 (1905), S. 549–560.
- [138] M. Vogel u. a. "Silver dynamics in silver iodide/silver phosphate glasses studied by multi-dimensional ^{109}Ag NMR". In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 3237–3245.
- [139] B. Geil. "Measurement of translational molecular diffusion using ultrahigh magnetic field gradient NMR". In: *Concepts Magn. Reson.* 10.5 (1998), S. 299–321.
- [140] G. G. Stokes. *On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums*. Bd. 9. Pitt Press Cambridge, 1851.
- [141] P. J. W. Debye. *Polar molecules*. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
- [142] R. Meier, E. Schneider und E. A. Rössler. "Change of translational-rotational coupling in liquids revealed by field-cycling ^1H NMR". In: *J. Chem. Phys.* 142.3 (2015), S. 034503.
- [143] I. Chang und H. Sillescu. "Heterogeneity at the glass transition: Translational and rotational self-diffusion". In: *J. Phys. Chem. B* 101.43 (1997), S. 8794–8801.
- [144] M. Mehring und O. Kanert. "Line Shape Analysis of Spin Echo Signals in Cubic Solids". In: *Zeitschrift für Naturforschung A* 24.5 (1969), S. 768–774.
- [145] G. Hinze u. a. "Experimental determination of four-time stimulated echoes in liquids, colloidal suspensions, and crystals". In: *J. Magn. Res.* 131.2 (1998), S. 218–223.
- [146] J. Jeener und P. Broekaert. "Nuclear Magnetic Resonance in Solids: Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses". In: *Phys. Rev.* 157 (2 1967), S. 232–240.
- [147] J. Gabriel u. a. "Nature of the Debye-Process in Monohydroxy Alcohols: 5-Methyl-2-Hexanol Investigated by Depolarized Light Scattering and Dielectric Spectroscopy". In: *Phys. Rev. Lett.* 121.3 (2018), S. 035501.
- [148] J. Gabriel u. a. "Depolarized Dynamic Light Scattering and Dielectric Spectroscopy: Two Perspectives on Molecular Reorientation in Supercooled Liquids". In: *The Scaling of Relaxation Processes*. Springer, 2018, S. 203–245.
- [149] E. Fukushima. *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach*. CRC Press, 2018.
- [150] A. Gaedke. *Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen*. Dissertation, TU Darmstadt. 2009.
- [151] M. Holz, S. R. Heila und A. Saccob. "Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements". In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (20 2000), S. 4740–4742.
- [152] D. Freude und J. Haase. *Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*. Springer, 1993, S. 1–90.
- [153] N. Fatkullin. "Theory of stimulated spin echo in polymer systems". In: *Zh. Éksp. Teor. Fiz* 99 (1991), S. 1013–1026.
- [154] R. Kimmich u. a. "The Dipolar-Correlation Effect on the Stimulated Echo. Application to Polymer Melts". In: *J. Magn. Reson., Ser. A* 117.1 (1995), S. 53–61.
- [155] S. Becker. *^1H - und ^7Li -NMR-Messungen an PPG:LiClO₄ Polymerelektrolyten*. Masterarbeit, TU Darmstadt. 2017.
- [156] M. Appel u. a. "Transient entanglement behaviour in a poly(propylene glycole) melt: A field gradient NMR self-diffusion study". In: *Colloid Polym. Sci.* 275.2 (1997), S. 187–191.

- [157] H. B. Kresse. *Field-Cycling NMR bei extrem kleinen Larmor-Frequenzen - Entwicklung und Anwendung*. Dissertation, TU Darmstadt. 2016.
- [158] B. Kresse u. a. "¹H NMR at Larmor frequencies down to 3Hz by means of Field-Cycling techniques". In: *J. Magn. Reson.* 277 (2017), S. 79–85.
- [159] R. Kimmich u. a. *Field-cycling NMR Relaxometry: Instrumentation, Model Theories and Applications*. Royal Society of Chemistry, 2018.
- [160] E. J. Steinruecken. *¹H- und ²H-Kernspinresonanz zur Untersuchung molekularer Dynamik ionischer Flüssigkeiten*. Masterarbeit, TU Darmstadt. 2019.
- [161] A. Herrmann. *Polymer Melts Investigated by Field Cycling NMR Relaxometry: From Simple Liquid to Reptation Dynamics*. Dissertation, Universität Bayreuth. 2012.
- [162] D. Kruk, R. Meier und E. A. Rössler. "Translational and Rotational Diffusion of Glycerol by Means of Field Cycling ¹H NMR Relaxometry". In: *J. Phys. Chem. B* 115.5 (2011), S. 951–957.
- [163] D. Kruk u. a. "Determining diffusion coefficients of ionic liquids by means of field cycling nuclear magnetic resonance relaxometry". In: *J. Chem. Phys.* 140.24 (2014), S. 244509.
- [164] A. Rivera und E. A. Rössler. "Evidence of secondary relaxations in the dielectric spectra of ionic liquids". In: *Phys. Rev. B* 73.21 (2006), S. 212201.
- [165] C. Gainaru u. a. "On the nature of the high-frequency relaxation in a molecular glass former: A joint study of glycerol by field cycling NMR, dielectric spectroscopy, and light scattering". In: *J. Chem. Phys.* 128.17 (2008), S. 174505.
- [166] R. Meier u. a. "Inter- and Intramolecular Relaxation in Molecular Liquids by Field Cycling ¹H NMR Relaxometry". In: *Appl. Magn. Reson.* 44.1 (2013), S. 153–168.
- [167] M. Hofmann u. a. "Glassy, Rouse, and entanglement dynamics as revealed by field cycling ¹H NMR relaxometry". In: *Macromolecules* 45.5 (2012), S. 2390–2401.
- [168] R. Kimmich und E. Ansaldo. "Field-cycling NMR relaxometry". In: *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* 44.3-4 (2004), S. 257–320.
- [169] C. León, K. L. Ngai und C. M. Roland. "Relationship between the primary and secondary dielectric relaxation processes in propylene glycol and its oligomers". In: *J. Chem. Phys.* 110.23 (1999), S. 11585–11591.
- [170] M. G. McLin und C. A. Angell. "Ion-pairing effects on viscosity/conductance relations in Raman-characterized polymer electrolytes: lithium perchlorate and sodium triflate in PPG(4000)". In: *J. Phys. Chem.* 95.23 (1991), S. 9464–9469.
- [171] C. Vachon u. a. "Microphase separation in amorphous polyethers complexed with lithium perchlorate, sodium perchlorate and sodium iodide". In: *Macromolecules* 26 (1993), S. 4023–4031.
- [172] K. Grzybowska u. a. "Anomalous behavior of secondary dielectric relaxation in polypropylene glycols". In: *J. Phys.: Cond. Matt.* 19.37 (2007), S. 376105.
- [173] B. Jakobsen u. a. *Communication: Identical temperature dependence of the time scales of several linear-response functions of two glass-forming liquids*. 2012.
- [174] K. Niss und T. Hecksher. "Perspective: Searching for simplicity rather than universality in glass-forming liquids". In: *J. Chem. Phys.* 149.23 (2018), S. 230901.
- [175] T. Jörg u. a. "Isotope effects on the dynamics of a supercooled van der Waals liquid". In: *Europhys. Lett.* 49.6 (2000), S. 748.

-
- [176] B. Schmidtke u. a. "From Boiling Point Down to the Glass Transition: Dynamics of Molecular Liquids Described by a Generalized Angell Plot". In: Jan. 2013, S. 129 – 147. ISBN: 987-9380250618.
- [177] D. Engberg u. a. "Brillouin scattering and dielectric relaxation in PPG of different chain lengths and end groups". In: *Polymer* 40.17 (1999), S. 4755–4761.
- [178] L. Hecht. *¹H und ⁷Li NMR: Relaxometrie und Diffusometrie an PPG-basierten Polymer-elektrolyten*. Bachelorarbeit, TU Darmstadt. 2017.
- [179] J. G. Huddleston u. a. "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation". In: *Green Chem.* 3 (4 2001), S. 156–164.
- [180] Jennifer L Anthony, Edward J Maginn und Joan F Brennecke. "Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water". In: *J. Phys. Chem. B* 105.44 (2001), S. 10942–10949.
- [181] C. P. Fredlake u. a. "Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids". In: *J. Chem. Eng. Data* 49.4 (2004), S. 954–964.
- [182] S. Zhang u. a. "Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation". In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35.4 (2006), S. 1475–1517.
- [183] J. N. A. Canongia Lopes und A. A. H. Pádua. "Nanostructural organization in ionic liquids". In: *J. Phys. Chem. B* 110.7 (2006), S. 3330–3335.
- [184] A. Weyman u. a. "Microphase separation and the formation of ion conductivity channels in poly(ionic liquid)s: A coarse-grained molecular dynamics study". In: *J. Chem. Phys.* 148.19 (2018), S. 193824.
- [185] A. Knorr und R. Ludwig. "Cation-cation clusters in ionic liquids: Cooperative hydrogen bonding overcomes like-charge repulsion". In: *Sci. Rep.* 5 (2015), S. 17505.
- [186] O. Russina u. a. "Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids". In: *J. Phys. Chem. Lett.* 3.1 (2012), S. 27–33.
- [187] R. Giernoth und D. Bankmann. "Transition-metal free ring deuteration of imidazolium ionic liquid cations". In: *Tetrahedron Lett.* 47.25 (2006), S. 4293–4296.
- [188] S. T. Handy und M. Okello. "The 2-position of imidazolium ionic liquids: Substitution and exchange". In: *J. Org. Chem.* 70.5 (2005), S. 1915–1918.
- [189] B. L. Bhargava, Y. Yasaka und M. L. Klein. "Computational studies of room temperature ionic liquid–water mixtures". In: *Chemical Communications* 47.22 (2011), S. 6228–6241.
- [190] C Schröder u. a. "On the collective network of ionic liquid/water mixtures. I. Orientational structure". In: *J. Chem. Phys.* 127.23 (2007), S. 234503.
- [191] C. Schröder u. a. "On the collective network of ionic liquid/water mixtures. II. Decomposition and interpretation of dielectric spectra". In: *J. Chem. Phys.* 129.18 (2008), S. 184501.
- [192] H. Abe u. a. "Direct evidence of confined water in room-temperature ionic liquids by complementary use of small-angle X-ray and neutron scattering". In: *J. Chem. Phys. Lett.* 5.7 (2014), S. 1175–1180.
- [193] M. Becher u. a. "From local to diffusive dynamics in polymer electrolytes: NMR studies on couplings of polymer and ion dynamics across length and time scales". In: *Macromolecules* (accepted 2019).
- [194] C. A. Angell. "Polymer electrolytes - Some principles, cautions, and new practices". In: *Electrochim. Acta* 250 (2017), S. 368 –375.

-
- [195] L.M. Torell und S. Schantz. "Structural relaxation and chain flexibility in polymeric ion conductors". In: *J. Non-Cryst. Solids* 131-133 (1991), S. 981–989.
- [196] R. Bergman u. a. "Fast and slow relaxation processes in polymer electrolytes". In: *Electrochim. Acta* 40.13 (1995), S. 2049–2055.
- [197] R. Böhmer, K. R. Jeffrey und M. Vogel. "Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors". In: *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* 50.2 (2007), S. 87–174.
- [198] J. Fan u. a. "Conductivity and nuclear spin relaxation in superionic glasses, polymer electrolytes and the new polymer-in-salt electrolyte". In: *J. Non-Cryst. Solids* 172 (1994), S. 1178–1189.
- [199] S. H. Chung, K. R. Jeffrey und J. R. Stevens. "A ^7Li nuclear magnetic resonance study of LiCF_3SO_3 complexed in poly(propylene glycol)". In: *J. Chem. Phys.* 94.3 (1991), S. 1803–1811.
- [200] J. P. Donoso u. a. "Nuclear magnetic relaxation study of poly (propylene oxide) complexed with lithium salt". In: *Electrochim. Acta* 40.13-14 (1995), S. 2361–2363.
- [201] M. Vogel und T. Torbrügge. "Nonexponential polymer segmental motion in the presence and absence of ions: ^2H NMR multitime correlation functions for polymer electrolytes poly(propylene glycol)- LiClO_4 ". In: *J. Chem. Phys.* 126.20 (2007), S. 204902.
- [202] J. Shi und C. A. Vincent. "The effect of molecular weight on cation mobility in polymer electrolytes". In: *Solid State Ionics* 60.1 (1993), S. 11–17.
- [203] C. A. Vincent. "Ion transport in polymer electrolytes". In: *Electrochim. Acta* 40.13 (1995), S. 2035–2040.
- [204] K. Hayamizu, Y. Aihara und W. S. Price. "Correlating the NMR self-diffusion and relaxation measurements with ionic conductivity in polymer electrolytes composed of cross-linked poly (ethylene oxide-propylene oxide) doped with $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ". In: *J. Chem. Phys.* 113.11 (2000), S. 4785–4793.
- [205] J. R. Wickham, R. N. Manson und C. V. Rice. "Solid-State NMR Studies of the Crystalline and Amorphous Domains within PEO and PEO:LiTf Systems". In: *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 31 (2007), S. 184–192.
- [206] S. Munoz und S. G. Greenbaum. "Review of Recent Nuclear Magnetic Resonance Studies of Ion Transport in Polymer Electrolytes". In: *Membranes* 8 (2018), S. 120.
- [207] M. Chintapalli u. a. "Relationship between conductivity, ion diffusion, and transference number in perfluoropolyether electrolytes". In: *Macromolecules* 49.9 (2016), S. 3508–3515.
- [208] P. Judeinstein u. a. "NMR Multi-Scale Description of Ionic Conductivity Mechanisms Inside Polymer Electrolytes." In: *Acta Chim. Slov.* 52.1 (2005).
- [209] C. Roux u. a. "Various aspects of dynamical properties of high and low molecular weight PPO-LITFSI polymer electrolytes obtained by NMR techniques". In: *Electrochim. Acta* 43.10-11 (1998), S. 1575–1579.
- [210] A. A. Teran u. a. "Effect of molecular weight on conductivity of polymer electrolytes". In: *Solid State Ionics* 203.1 (2011), S. 18–21.
- [211] G. Hinze. *^2H NMR Untersuchungen am Glasübergang und im Glaszustand von Toluol*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz. 1993.
- [212] T. F. Page und W. E. Bresler. "End-Group Analysis and Number-Average Molecular Weight Determination of Some Polyalkylene Glycols and Glycol Polyesters Using

- Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.” In: *Anal. Chem.* 36.10 (1964), S. 1981–1985.
- [213] R. Kubo und K. Tomita. “A general theory of magnetic resonance absorption”. In: *J. Phys. Soc. Jap.* 9.6 (1954), S. 888–919.
- [214] C. Brinkmann u. a. “NMR multi-time correlation functions of ion dynamics in solids”. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 224.10-12 (2010), S. 1535–1553.
- [215] T. M. Connor, D. J. Blears und G. Allen. “Proton spin-lattice relaxation in polypropylene oxides”. In: *Trans. Farad. Soc.* 61 (1965), S. 1097–1109.
- [216] Ranko Richert. “Dielectric spectroscopy and dynamics in confinement”. In: *Europ. Phys. J. Spec. Top.* 189.1 (2010), S. 37–46.
- [217] S. Faske, H. Eckert und M. Vogel. “ ^6Li and ^7Li NMR line-shape and stimulated-echo studies of lithium ionic hopping in LiPO_3 glass”. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), S. 104301.
- [218] R. Böhmer, M. Storek und M. Vogel. *Chapter 7 NMR Studies of Ionic Dynamics in Solids*. Hrsg. von P. Hodgkinson. New Developments in NMR. The Royal Society of Chemistry, 2018, S. 193–230.
- [219] M. Becher, E. J. Steinrücken und M. Vogel. “On the relation between reorientation and diffusion in glass-forming ionic liquids with micro-heterogeneous structures”. In: *J. Chem. Phys.* (accepted 2019).
- [220] H. Weingärtner. “Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies”. In: *Angew. Chem., Int. Ed.* 47.4 (2008), S. 654–670.
- [221] R. Hayes, G. G. Warr und R. Atkin. “Structure and Nanostructure in Ionic Liquids”. In: *Chem. Rev.* 115.13 (2015), S. 6357–6426.
- [222] T. L. Greaves und C. J. Drummond. “Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications”. In: *Chem. Rev.* 115.20 (2015), S. 11379–11448.
- [223] O. Russina u. a. “Temperature dependence of the primary relaxation in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis {(trifluoromethyl) sulfonyl} imide”. In: *J. Phys. Chem. B* 113.25 (2009), S. 8469–8474.
- [224] A. Rivera u. a. “Orientational and translational dynamics in room temperature ionic liquids”. In: *J. Chem. Phys.* 126.11 (2007), S. 114503.
- [225] T. Pal und M. Vogel. “On the relevance of electrostatic interactions for the structural relaxation of ionic liquids: A molecular dynamics simulation study”. In: *J. Chem. Phys.* 150.12 (2019), S. 124501.
- [226] F. Pabst u. a. “Molecular dynamics of supercooled ionic liquids studied by light scattering and dielectric spectroscopy”. In: *Chem. Phys.* 494 (2017), S. 103–110.
- [227] J. R. Sangoro u. a. “Universal scaling of charge transport in glass-forming ionic liquids”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11.6 (2009), S. 913–916.
- [228] P. Griffin u. a. “Decoupling charge transport from the structural dynamics in room temperature ionic liquids”. In: *J. Chem. Phys.* 135.11 (2011), S. 114509.
- [229] Ch. Hardacre u. a. “Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids ($[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, $n=4, 6$, and 8)”. In: *J. Chem. Phys.* 133.7 (2010), S. 074510.
- [230] M. Kofu u. a. “Quasielastic neutron scattering studies on glass-forming ionic liquids with imidazolium cations”. In: *J. Chem. Phys.* 143.23 (2015), S. 234502.

- [231] H. V. R. Annapureddy u. a. "What is the Origin of the Prepeak in the X-ray Scattering of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids?" In: *J. Phys. Chem. B* 114.50 (2010), S. 16838–16846.
- [232] S. S. Sarangi u. a. "Correlation between Dynamic Heterogeneity and Local Structure in a Room-Temperature Ionic Liquid: A Molecular Dynamics Study of [bmim][PF₆]" In: *Chem. Phys. Chem.* 11.9 (2010), S. 2001–2010.
- [233] M. Imanari u. a. "NMR study on relationships between reorientational dynamics and phase behaviour of room-temperature ionic liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium cations". In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12.12 (2010), S. 2959–2967.
- [234] T. Endo und S. Sen. "Ionic dynamics in [C₄mim] NTf₂ in the glassy and liquid states: results from ¹³C and ¹H NMR spectroscopy". In: *J. Phys. Chem. B* 118.51 (2014), S. 14888–14898.
- [235] K. Hayamizu u. a. "Multinuclear NMR Studies on Translational and Rotational Motion for Two Ionic Liquids Composed of BF₄ Anion". In: *J. Phys. Chem. B* 116.36 (2012), S. 11284–11291.
- [236] K. Hayamizu u. a. "Nuclear magnetic resonance studies on the rotational and translational motions of ionic liquids composed of 1-ethyl-3-methylimidazolium cation and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and bis(fluorosulfonyl)amide anions and their binary systems including lithium salts". In: *J. Chem. Phys.* 135.8 (2011), S. 084505.
- [237] S. S. Bystrov u. a. "Molecular Mobility in a Set of Imidazolium-Based Ionic Liquids [bmim]⁺ A[−] by the NMR-Relaxation Method". In: *J. Phys. Chem. B* 123.10 (2019), S. 2362–2372.
- [238] T. Köddermann, R. Ludwig und D. Paschek. "On the Validity of Stokes–Einstein and Stokes–Einstein–Debye Relations in Ionic Liquids and Ionic-Liquid Mixtures". In: *Chem. Phys. Chem.* 9.13 (2008), S. 1851–1858.
- [239] A. Strate u. a. "Rotational and translational dynamics and their relation to hydrogen bond lifetimes in an ionic liquid by means of NMR relaxation time experiments and molecular dynamics simulation". In: *J. Chem. Phys.* 148.19 (2018), S. 193843.
- [240] D. Kruk u. a. "Dynamics of ionic liquids in bulk and in confinement by means of ¹H NMR relaxometry - BMIM-OcSO₄ in an SiO₂ matrix as an example". In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18.33 (2016), S. 23184–23194.
- [241] A. O. Seyedlar, S. Stapf und C. Mattea. "Dynamics of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulphonyl) imide studied by nuclear magnetic resonance dispersion and diffusion". In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17.3 (2015), S. 1653–1659.
- [242] B. Schmidtke u. a. "Relaxation stretching, fast dynamics, and activation energy: a comparison of molecular and ionic liquids as revealed by depolarized light scattering". In: *J. Phys. Chem. B* 118.25 (2014), S. 7108–7118.
- [243] M. Kofu u. a. "Heterogeneous Slow Dynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Neutron Spin Echo". In: *J. Phys. Chem. B* 117.9 (2013), S. 2773–2781.
- [244] A. E. Khudozhitkov u. a. "Dynamical heterogeneities in ionic liquids as revealed from deuterium NMR". In: *Chem. Commun.* 54.25 (2018), S. 3098–3101.
- [245] R. C. Remsing u. a. "Solvation and aggregation of N, N'-dialkylimidazolium ionic liquids: A multinuclear NMR spectroscopy and molecular dynamics simulation study". In: *J. Phys. Chem. B* 112.25 (2008), S. 7363–7369.

-
- [246] J. Liu, J. A. L. Willcox und H. J. Kim. "Heterogeneous dynamics of ionic liquids: A four-point time correlation function approach". In: *J. Chem. Phys.* 148.19 (2018), S. 193830.
- [247] K. Usui u. a. "Dynamical heterogeneities of rotational motion in room temperature ionic liquids evidenced by molecular dynamics simulations". In: *J. Chem. Phys.* 148.19 (2018), S. 193811.
- [248] A. Noda, K. Hayamizu und M. Watanabe. "Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids". In: *J. Phys. Chem. B* 105.20 (2001), S. 4603–4610.
- [249] H. Tokuda u. a. "Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species". In: *J. Phys. Chem. B* 108.42 (2004), S. 16593–16600.
- [250] J. Sangoro u. a. "Electrical conductivity and translational diffusion in the 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid". In: *J. Chem. Phys.* 128.21 (2008), S. 214509.
- [251] J. R. Sangoro u. a. "Charge transport and mass transport in imidazolium-based ionic liquids". In: *Phys. Rev. E* 77.5 (2008), S. 051202.
- [252] S. S. Bystrov u. a. "Translational Diffusion in a Set of Imidazolium-Based Ionic Liquids [bmim] $^+$ A $^-$ and Their Mixtures with Water". In: *J. Phys. Chem. B* (2019).
- [253] M. Vogel und E. A. Rössler. "Effects of various types of molecular dynamics on 1D and 2D ^2H NMR studied by random walk simulations". In: *J. Magn. Res.* 147.1 (2000), S. 43–58.
- [254] P. Sippel u. a. "Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids". In: *Scien. Rep.* 5 (2015), S. 13922.
- [255] H. L. Ngo u. a. "Thermal properties of imidazolium ionic liquids". In: *Thermochim. Acta* 357 (2000), S. 97–102.
- [256] W. Xu u. a. "Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers". In: *J. Phys. Chem. B* 107.42 (2003), S. 11749–11756.
- [257] M. Flämig, M. Hofmann und E. A. Rössler. "Field-cycling NMR relaxometry: the benefit of constructing master curves". In: *Molecular Physics* 117.7-8 (2019), S. 877–887.
- [258] M. Flämig u. a. "Perspectives of Deuteron Field-Cycling NMR Relaxometry for Probing Molecular Dynamics in Soft Matter". In: *J. Phys. Chem. B* 120.31 (2016), S. 7754–7766.
- [259] I. Chang u. a. "Translational and rotational molecular motion in supercooled liquids studied by NMR and forced Rayleigh scattering". In: *J. Non-Cryst. Solids* 172 (1994), S. 248–255.
- [260] M. K. Mapes, St. F. Swallen und M. D. Ediger. "Self-diffusion of supercooled orthophenyl near the glass transition temperature". In: *J. Phys. Chem. B* 110.1 (2006), S. 507–511.
- [261] St. F. Swallen u. a. "Self-diffusion of tris-naphthylbenzene near the glass transition temperature". In: *Phys. Rev. Lett.* 90.1 (2003), S. 015901.
- [262] A. P. Sokolov und K. S. Schweizer. "Resolving the Mystery of the Chain Friction Mechanism in Polymer Liquids". In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (24 2009), S. 248–301.

Abkürzungsverzeichnis

PE	Polymer Electrolytes
IL	Ionic Liquids
PPG	Polypropylenglykol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
FC	Field-Cycling
PEG	Polyethylenglykol
BDS	Broadband Dielectric Spectroscopy
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TFSI	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
LS	Lichtstreuung
MCT	Mode Coupling Theory
CD	Cole-Davidson
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
TTS	Time Temperature Superposition
FTS	Frequency Temperature Superposition
HF	High Frequency
MSD	Mean Square Displacement
NE	Nernst-Einstein
RKS	Rotierendes Koordinatensystem
SGR	Spin-Gitter-Relaxation
SSR	Spin-Spin-Relaxation
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
DD	Dipol-Dipol
QP	Quadrupol
WW	Wechselwirkung
CS	Chemical Shift
EFG	Elektrischer Feldgradient

LG Log-Gauß
HN Havriliak-Negami
FFHS Force Free Hard Sphere
STE Stimulated Echo
SA Spin-Alignment
Z Zeeman
SD Spin Diffusion
FWHM Full-Width-Half-Maximum
SE Solid Echo
SFG Statischer Feldgradient
SED Stokes-Einstein-Debye
TFPI Tandem-Fabry-Pérot
PCS Photon Correlation Spectroscopy
FID Free Induction Decay
MOSFET Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor
FDT Flukutations-Dissipations-Theorem
NS Neutronenstreuung
RS Röntgenstreuung
MDS Molekulardynamiksimulationen

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schaubild zu bekannten Formen der molekularen Bewegung in einem PE. . . .	15
1.2	Beispiele von Kationen der gängigsten IL. a) Imidazol-basiertes Kation, <i>Cnmim</i> , b) Pyridinium-basiertes Kation, <i>Cnmpyr</i> und c) Ammonium-basiertes Kation. .	17
2.1	Glasübergang einer Flüssigkeit, veranschaulicht anhand des spezifischen Vo- lumens.	19
2.2	Logarithmische Viskosität einiger Glasbildner, aufgetragen von hohen Tempe- raturen bis T_g über T_g/T (Angell-Plot). Modifiziert nach [76].	21
2.3	Suszeptibilitätsdarstellung der Dynamik eines Glasbildners in der Frequenz- domäne. Gezeigt sind Strukturrelaxation (α -Prozess), Sekundärrelaxation (β - Prozess) und mikroskopische Dynamik (γ -Prozess).	22
3.1	Mean Square Displacement (MSD) einer Polymerschmelze doppeltlogarith- misch über die Zeit aufgetragen, angelehnt an [95].	28
4.1	Übergänge eines ungestörten 2-Spin Systems mit $S=I=\frac{1}{2}$ bei dipolarer Kopp- lung.	39
4.2	Verschiebung der Zeeman-Niveaus unter Quadrupolwechselwirkung a) bei ei- nem $I = 1$ -Kern und b) bei einem $I = 3/2$ -Kern.	41
4.3	Schematische Skizze einer fluktuierenden Größe und deren Korrelationsfunk- tion.	43
4.4	Vergleich verschiedener spektraler Dichten und der entsprechenden Suszepti- bilitäten.	48
4.5	a) Masterkurve einer Relaxationsrate von Glycerin-h5 mit b) der zugehörigen Korrelationsfunktion.	50
4.6	Simulierte Anfangs- und Restkorrelation von STE-Messungen.	52
4.7	Linienformen statischer NMR-Spektren amorpher Systeme. Gezeigt sind Spek- tren für $I = 1/2$, 1 und $3/2$	56
4.8	Skizze des Zustandekommens eines Zwei-Komponenten-Spektrums, adaptiert von [122].	58
4.9	Saturation-Recovery Pulsfolge mit anschließender SE-Detektion für ^2H - Messungen.	64
4.10	Stimulierte-Echo-Pulsfolge für a) Zeeman-Echo und b) Spin-Alignment-Echo. .	65
4.11	Stimulierte-Echo-Pulsfolge für Diffusionsmessungen im SFG.	66
5.1	Funktionsweise eines FIDs.	69
5.2	Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers, wie es für die Dissertation verwendet wurde.	69
5.3	Feldverlauf einer Spule des <i>Magnex</i> -Gradienten (schwarz) und der zugehörige Gradient $g(z)$	71
5.4	Feldverlauf des <i>Oxford</i> -Gradienten vor 2009, 2012, 2018 und 2019.	72

5.5	Signalstärke eines Echoexperimentes im Gradientenfeld bei 91,2 MHz, abhängig von der Position einer IL-Probe.	73
5.6	^1H STE SFG Abfälle von PPG-LiClO ₄ 15:1 bei 300 K in einem a) hohen Gradient (hg, 134 T/m), einem b) niedrigen Gradient (ng, 57,4 T/m) und c) der Quotient aus beiden.	75
5.7	Selbstdiffusionskoeffizienten D von PPG-LiClO ₄ 15:1 nach Auswertung einzelner und geteilter STE Abfälle.	76
5.8	a) Feldzyklus einer FC-Messung und b) Kontrastverlust von Magnetisierungskurven bei kürzer werdendem T_1	77
5.9	Schaltung der verschiedenen Spulensysteme im FC1 Aufbau.	79
5.10	a) Gesamte Spulenanordnung mit Kühlgehäuse aus Plexiglas, b) Hauptspule und Zusatzspulen.	80
5.11	Schaltplan der Hauptspule und Stromquelle.	81
5.12	Alte Transistorbank aus Aluminium (korrodiert) und neue Transistorbank aus Kupfer.	82
5.13	Messprotokoll der Auswahl neuer Transistoren für die Transistorbank.	83
5.14	Montierte obere Hälfte der Transistorbank. Die Transistoren werden einzeln über einen Symmetrisierungswiderstand (Spirale) an Source angeschlossen, eine Diode schützt den Übergang zwischen Gate (blauer Widerstand) und Source.	84
5.15	Neue Probenköpfe für die Spektrometer FC1 und FC2.	85
5.16	Exemplarische Skizze einer NMR-Suszeptibilität, die eine unterkühlte Flüssigkeit mit Sekundärprozessen zeigt.	88
5.17	^1H Streckungsparameter $\beta_{\text{KWW}}(\omega)$ und $T_1(\omega)$ der KWW-Fits an die jeweiligen Magnetisierungskurven von C4:TFSI bei 239 K.	89
5.18	^1H FC Suszeptibilität für C8:BF ₄ bei 225 K. Die endliche Schaltzeit verursacht ein Abknicken der Suszeptibilität, das fälschlich als Peak eines Bewegungsprozesses gedeutet werden kann.	90
5.19	a) Suszeptibilitätsdarstellung der gemessenen ^1H - T_1 -Zeiten von teildeutertem Glyzerin-h5 und b) die zugehörige Masterkurve.	91
5.20	Masterkurven von Glyzerin-h5 und Glyzerin-h3.	92
5.21	a) Verschiedene FC Masterkurven von Glyzerin im Vergleich mit BDS und LS, sowie b) Zeitkonstanten aller Methoden.	94
5.22	^1H FC-Daten von PPG. a) Ausgewählte Suszeptibilitäten im gemessenen Temperaturbereich und b) feldabhängige T_1 -Minima.	95
5.23	^1H FC Masterkurve (dargestellt ohne Sekundärprozesse) von reinem PPG für eine Referenztemperatur von 250 K.	96
5.24	Korrelationszeiten für reines PPG aus verschiedenen Auswertungen.	97
5.25	a) ^1H FC Masterkurve von DC704 und b) resultierende Zeitkonstanten im Vergleich zu LS und BDS.	99
5.26	Masterkurven für DC704 aus ^1H FC Messungen und Scherviskosität.	100
6.1	Skizze der Anionen a) TFSI und b) Perchlorat sowie c) von PPG mit terminalen OH-Gruppen.	102
6.2	Skizze der Anionen a) TFSI und b) BF ₄ sowie c) des Imidazolium-Kations.	104
6.3	Aufbau des Kations und ^1H -Spektrum von C6:TFSI.	105

6.4	a) ^1H -Spektren von $\text{C}_3\text{:TFSI}$ und dem teildeutierten $\text{C}_3\text{D}_2\text{:TFSI}$ sowie b) ^1H -Spektrum von reinem $\text{C}_3\text{D}_2\text{:TFSI}$ und gemischt mit 13 Volumenprozent CH_3OD zur Festlegung von dessen ^1H -Signalposition.	106
7.1	Rohdaten von Diffusionsabfällen im SFG für a) ^1H - und b) ^7Li -STE-Messungen.	111
7.2	Selbstdiffusionskoeffizienten aus ^1H - und ^7Li -STE-Experimenten aller gemessenen PPG-LiClO_4 - (ausgefüllte Symbole) und PPG-LiTFSI -Mischungen (offene Symbole).	112
7.3	Verhältnisse der Selbstdiffusionskoeffizienten von Lithiumion zu Polymer für a) PPG-LiClO_4 und b) PPG-LiTFSI	112
7.4	^7Li - und ^{19}F - Diffusionskoeffizienten des Kations und des Anions für PPG-LiTFSI und deren Verhältnis.	113
7.5	Vergleich der aus ^7Li -Selbstdiffusionskoeffizienten errechneten Leitfähigkeiten σ_{NE} mit Literaturdaten der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc}	114
7.6	Magnetisierungskurven der ^1H -SGR-Messungen im Festfeld bei einer Resonanzfrequenz von ca. 91,2 MHz.	116
7.7	^1H -SGR-Zeiten aller gemessenen PE-Proben, a) PPG-LiClO_4 und b) PPG-LiTFSI	117
7.8	Magnetisierungskurven der ^7Li -SGR-Messungen im Festfeld bei ca. 62,9 MHz Resonanzfrequenz.	118
7.9	^7Li -SGR-Zeiten für alle gemessenen PE-Proben.	119
7.10	^1H -NMR-Spektren von PPG-LiTFSI für die 30:1-Mischung, a) ein Hochtemperaturspektrum bei 370 K und b) ein Statisches Spektrum bei 161 K.	120
7.11	Linienformübergang der ^1H -Spektren für a) PPG-LiClO_4 und b) PPG-LiTFSI	120
7.12	a) ^1H -Spektrum von PPG-LiClO_4 15:1 bei 250K und b) Anteil der Lorentz-Komponente am ^1H -Spektrum und entsprechende Auswertung der ^2H -Spektren für deuteriertes PPG-LiClO_4 15:1 aus [35].	122
7.13	^7Li -SE-Spektren von PPG-LiClO_4 . a) Hochtemperaturspektren der drei Mischungen, b) statische Spektren ebendieser.	123
7.14	^7Li -Linienformübergang aller Mischungen für a) PPG-LiClO_4 und b) PPG-LiTFSI	124
7.15	a) Halbwertsbreiten σ_{sat} der Gauß-Fits an die Satellitenübergänge aller ^7Li -Spektren und b) Vergrößerung von Abb. 7.9.	125
7.16	$T_1(\omega)$ und korrespondierende Suszeptibilitäten der ^1H -FC-Messungen an PPG-LiClO_4 sowie PPG-LiTFSI	127
7.17	Masterkurven der ^1H -FC-Suszeptibilitäten von reinem PPG und den 6:1-Mischungen, nebst Anpassungen mit einer Summe aus $\chi''_{\text{Rouse}}(\omega)$ und $\chi''_{\text{rot}}(\omega)$	128
7.18	Auswahl an Suszeptibilitäten der ^1H -FC-Messungen an PPG-LiClO_4 sowie PPG-LiTFSI	131
7.19	a) ^1H -FC-Suszeptibilitäten der 15:1-Mischungen von PPG-LiClO_4 und PPG-LiTFSI bei 300 K und b) temperaturabhängig für die PPG-LiClO_4 15:1 Probe.	132
7.20	Korrelationszeiten aus ^1H -NMR-Experimenten an reinem PPG, PPG-LiClO_4 (Hauptbild) und PPG-LiTFSI (Teilbild).	133
7.21	a) Vergleich einer ^1H -FC-Suszeptibilität bei 280 K und $\epsilon''(\omega)$ aus dielektrischer Spektroskopie bei 273,2 K, b) Vergleich der temperaturabhängigen Korrelationszeiten aus [20] und den Korrelationszeiten aus Abb. 7.20 der PPG-LiClO_4 30:1 Probe.	135
7.22	^7Li -STE-Abfälle für a) PPG-LiTFSI 30:1 und b) PPG-LiClO_4 6:1.	138

7.23	^7Li -FC-Suszeptibilitäten der PPG-LiTFSI-Probe und zugehörige Masterkurve der ^7Li -FC-Daten.	139
7.24	Vergleich von lokaler und langreichweitiger Dynamik aus ^7Li -Messungen.	140
7.25	^1H - und ^7Li -FC-Masterkurven der PPG-LiTFSI 6:1 Mischung.	142
7.26	Temperaturabhängiges Produkt aus ^7Li -Diffusionskoeffizienten D_{Li} mit ^1H -Korrelationszeiten τ_{H} der Segmentrelaxation.	143
8.1	T_1 -Zeiten aus a) ^1H -Messungen am Kation und b) ^{19}F -Messungen am Anion aller untersuchten TFSI-Systeme.	150
8.2	Spektral aufgelöste ^1H -SGR-Messungen an C6:TFSI und T_1 des C(2)-Protons der verschiedenen TFSI-Systeme.	151
8.3	Auswahl an FC-Suszeptibilitäten für jeweils Kation (^1H) und Anion (^{19}F) von C6:TFSI, a) und b), sowie C8:BF ₄ , c) und d).	153
8.4	Fitroutinen der ^1H -FC-Daten am Beispiel von C6:TFSI und C4:BF ₄	154
8.5	Masterkurven der ^1H - und ^{19}F -Suszeptibilitäten der TFSI-Systeme, a) Kation und b) Anion.	155
8.6	Peak-Korrelationszeiten für a) Kationen und b) Anionen der TFSI-Systeme, ermittelt aus den ^1H - bzw. ^{19}F -FC-Messungen.	156
8.7	Vergleich von Peak-Korrelationszeiten aus LS und FC für Kation und Anion von a) C3:TFSI und b) C6:TFSI.	157
8.8	Pake-förmige ^2H -Spektren der teildeutierten IL.	158
8.9	Evolutionszeitabhängige statische ^2H -Spektren von C3 _D :TFSI und C8 _D :BF ₄ bei 169,4 K, respektive 180 K.	159
8.10	^2H -SGR-Messungen an den teildeutierten IL bei einer Resonanzfrequenz von 46,1 MHz, aufgetragen über die reziproke Temperatur.	161
8.11	Temperaturabhängige ^2H -SE-Höhen von C3 _D /C8 _D :TFSI und C4 _D /C8 _D :BF ₄	162
8.12	^2H -Zeeman-STE-Zerfälle für C8 _D :TFSI im Temperaturbereich von 190 bis 200 K.	163
8.13	Evolutionszeitabhängige Z-STE- und SA-STE-Zerfälle für C3 _D :TFSI bei 192 K.	164
8.14	Anfangsmagnetisierung und Restkorrelation von STE an C3 _D :TFSI und C8 _D :BF ₄	165
8.15	Evolutionszeitabhängige ^2H -STE-Messungen an C3 _D :TFSI und C8 _D :BF ₄	166
8.16	Evolutionszeitabhängige ^2H -Spektren von C3 _D :TFSI und C8 _D :BF ₄ für $t_e = 20$, 50 und 100 μs . Zusätzlich sind Spektren aus Random-Walk-Simulationen für die entsprechende Reorientierungsdynamik gezeigt.	167
8.17	Gegenüberstellung von Peak-Korrelationszeiten der C3:TFSI- und C8:TFSI-Systeme.	169
8.18	Gegenüberstellung von Peak-Korrelationszeiten der C4:BF ₄ - und C8:BF ₄ -Systeme.	170
8.19	$C_2^{\text{cc}}(t_m)$ und $g(t)$ aus ^2H -STE- und PCS-Messungen an C8 _(D) :TFSI bei 195 K.	171
8.20	Vergleich der Peak-Korrelationszeiten von LS- (TFPI, PCS) und NMR- (SGR, FC, RED, STE) Experimenten an C8:TFSI.	172
8.21	Masterkurve aus ^2H -FC-Suszeptibilitäten für C3 _D -TFSI inklusive errechneter ^2H -Suszeptibilität.	173
8.22	^1H -FC-Suszeptibilitäten von C4:BF ₄	174
8.23	Kation- und Anion-STE-Zerfälle aus SFG-Messungen an C6:TFSI, jeweils für eine hohe und eine niedrige Temperatur für mehrere t_e	175
8.24	Kation- und Anion-Selbstdiffusionskoeffizienten aus ^1H - und ^{19}F -SFG-STE-Messungen.	176

8.25	Temperaturabhängige ^{19}F -Diffusionskoeffizienten (blaue Kreise), Peak-Korrelationszeiten (schwarze Kreise) und das Produkt beider Größen (rote Kreise) für C3:TFSI. .	178
8.26	Produkt von $D(T)$ und $\tau_{\text{peak}}(T)$ der TFSI-Systeme für die a) Anionen und b) Kationen.	179
A.1	^1H - und ^2H -Spektren der protonierten (blau) und teildeuterten (rot) IL C4:TFSI und C6:TFSI. Die Deuterierungsgrade sind im Bild vermerkt.	187
A.2	^1H - und ^2H -Spektren der protonierten (blau) und teildeuterten (rot) IL C8:TFSI. Der Deuterierungsgrad ist im Bild vermerkt.	187
A.3	^1H - und ^2H -Spektren der protonierten (blau) und teildeuterten (rot) IL C4:BF ₄ und C6:BF ₄ . Die Deuterierungsgrade sind im Bild vermerkt.	188
A.4	^1H -Spektren von reinem PPG und den PPG-LiClO ₄ Mischungen, Salzkonzentrationen sind in den Bildern vermerkt. Das Bild ist angelehnt an [155].	188
A.5	Frequenzabhängige T_1 -Minima von a) PPG-LiClO ₄ 30:1 und b) PPG-LiClO ₄ 15:1. Die Linien sind Parabelfits an die Minimumsregionen.	189
A.6	a) ^1H -FC-Masterkurven der Kationen von C4:BF ₄ und C8:BF ₄ und b) ^{19}F -FC-Masterkurve des Anions von C8:BF ₄	190
A.7	^1H -FC-Suszeptibilität von C8:BF ₄ bei 260 K. Im Bild ist zudem eine Abschätzung des Aggregat-Peaks aus LS-Daten gezeigt [65].	190
A.8	Temperaturabhängige ^2H -Spektren der teildeuterten IL.	191



Tabellenverzeichnis

6.1	Verwendete PE in verschiedenen Konzentrationen. Alle angewendeten NMR-Methoden sind nach Isotop aufgeschlüsselt.	102
6.2	Deuterierungsgrade der einzelnen IL. Die Berechnung erfolgte anhand des Flächenverhältnisses der C(2) ^1H -Resonanzlinie von Cn_D und Cn , zur Normierung wurde der Peak von C(3) gewählt.	106
6.3	Alle untersuchten IL mit jeweils darauf angewandten NMR-Experimente.	107
7.1	Transferkoeffizienten von PPG-LiTFSI 30:1, 15:1 und 6:1 nach Gl. (3.15).	113
7.2	Ausgewählte Fitparameter aus den Anpassungen von $A_R \cdot \chi''_{\text{Rouse}}(\omega) + (1 - A_R) \cdot \chi''_{\text{rot, CD}}(\omega)$ an die ^1H -Masterkurven von PPG, PPG-LiClO ₄ 6:1 und PPG-LiTFSI 6:1. Die Unsicherheiten für τ_s ergeben sich aus dem statistischen Fehler der Anpassung, die betreffenden Unsicherheiten von β_{CD} und A_R sind vernachlässigbar.	129
7.3	Sprunglängen nach Gl. (4.76) aus der Skalierung der inversen Diffusionskoeffizienten in Abb. 7.24 auf die SGR-Zeitkonstanten.	140
7.4	Parameter der VFT-Fits aus Abb. 7.24 und daraus errechnete Fragilitäten m nach Gl. (2.2) sowie das entsprechende T_g aus der Extrapolation der VFT-Fits.	141
8.1	Anisotropieparameter δ_Q , abgelesen aus den statischen ^2H -Spektren in Abb. 8.8.	159
8.2	VFT-Fitparameter und der daraus nach Gl. (2.4) berechneten Fragilitäten m der untersuchten teildeutierten IL aus Abb. 8.17 und Abb. 8.18.	171



Publikationen und Beiträge

- 1) M. Becher, S. Becker, L. Hecht, M. Vogel "From local to diffusive dynamics in polymer electrolytes: NMR studies on couplings of polymer and ion dynamics across length and time scales", *Macromolecules* (accepted 2019), DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01400
 - 2) M. Becher, E. J. Steinrücken und M. Vogel. "On the relation between reorientation and diffusion in glass-forming ionic liquids with micro-heterogeneous structures", *J. Chem. Phys.* (accepted 2019), DOI: 10.1063/1.5128420
 - 3) M. Ditter, M. Becher, S. Orth, K. Schwartz, C. Trautmann, F. Fujara, "Spatially resolved magnetic resonance studies of swift heavy ion induced defects and radiolysis products in LiF crystals", *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 441 (2019), S. 70-78
 - 4) E. A. Krylova, M. G. Shelyapina, P. Nowak, H. Haraczyk, M. Chislov, I. A. Zvereva, A. F. Privalov, M. Becher, M. Vogel, V. Petranovskii "Mobility of water molecules in sodium- and copper-exchanged mordenites: Thermal analysis and ^1H NMR study", *Microporous and Mesoporous Materials*, 265 (2018), 132-142
 - 5) B. Kresse, M. Becher, A. F. Privalov, M. Hofmann, E. A. Rössler, M. Vogel, F. Fujara " ^1H NMR at Larmor frequencies down to 3 Hz by means of Field-Cycling techniques", *J. Magn. Reson.*, 277 (2017), S. 79-85
 - 6) M. Flämig, M. Becher, M. Hofmann, T. Körber, B. Kresse, A. F. Privalov, L. Willner, D. Kruk, F. Fujara, E. A. Rössler "Perspectives of Deuteron Field-Cycling NMR Relaxometry for Probing Molecular Dynamics in Soft Matter", *J. Phys. Chem. B* 120.31 (2016), S. 7754–7766.
-
- a) Vortrag, "Structural Dynamics of Room Temperature Ionic Liquids: NMR Diffusometry and Relaxometry Studies", SPINUS-Konferenz, Skt. Petersburg (2019)
 - b) Vortrag, "Salt and Polymer Dynamics in PPG based Polymer Electrolytes: A ^1H and ^7Li NMR study", DPG-Tagung, Berlin (2018)
 - c) Vortrag, "Salt and polymer dynamics in ppg-based polymer electrolytes", AK-Treffen, Schloss Schney Lichtenfels (2018)
 - d) Poster, "Dynamics of RTILs: A ^1H and ^{19}F NMR Relaxometry and Diffusometry Study", IDMRCS Meeting, Wisla (2017)
 - e) Vortrag, "Dynamics of Room Temperature Ionic Liquids: A ^1H and ^{19}F NMR Relaxometry and Diffusometry study", DPG-Tagung, Dresden (2017)



Lebenslauf

Name	Manuel Becher
Geburtsdatum	07.09.1991
Geburtsort	Neuwied

2015 – 2019	Promotionsstudium, TU Darmstadt
2013 – 2015	Physikstudium, TU Darmstadt, Abschluss: M. Sc.
2010 – 2013	Physikstudium, TU Darmstadt, Abschluss: B. Sc.
1997 – 2019	Schulische Ausbildung, MTG Montabaur, Abschluss: Abitur



Danksagung

Zu guter Letzt¹ folgt die Danksagung an alle Menschen².

Zuallererst will und sollte ich mich bei Michael Vogel bedanken³, mir diese Promotion ermöglicht zu haben: Mit viel Freiheiten während des Forschungsalltags, einem offenen Ohr für alle Physik-Wehwehchen und zahllosen Korrekturvorschlägen zur Dissertation⁴.

In diesem Zusammenhang soll natürlich auch Thomas Blochowicz erwähnt werden, der sich die Mühe gemacht hat mein Zweitgutachter zu sein. Armer Kerl.

Die gesamte Arbeitsgruppe erhält ein riesiges Dankeschön für die gute Laune, die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen, Hilfe wann immer ich sie benötigte, völlig ausufernde Bierabende, tolle AG-Grillen und hervorragenden Kuchen zu allen Anlässen. Insbesondere sind hier auch die technischen Angestellten der Werkstätten mit eingeschlossen⁵. Ein Hoch! auf meine Bürokollegen, von denen Benni als einzige Konstante übrig ist - immerhin schon sechs Jahre lang.

Von guten Studenten, die unter meiner Betreuung ihre Abschlussarbeiten angingen, wurde ich ziemlich verwöhnt. Ich freue mich, Elisa, Lukas und Simon, mit euch drei Strebern gearbeitet zu haben. Dabei habe ich in Summe wohl mehr gelernt als ihr. Außerdem hat auch Dominik einen nicht unerheblichen Anteil an dieser Arbeit, der mir (und allen in der AG) mit seinem Auswerteprogramm so manchen Tag Programmiererei erspart hat. Genauso wie alle Korrekturleser*Innen*lesikons⁶. Danke!

Privat, und das vermischt sich natürlich auch ein wenig mit der Arbeit, geht ein fettes Danke an alle Freunde, die meine Freizeit so wunderbar bereichern⁷. Es ist an dieser Stelle gute Tradition, den harten Kern gesondert zu erwähnen. Leider ist hier kein Platz, um alle namentlich zu nennen, die mich auch abseits der Arbeit aushalten, fühlt euch alle gedrückt.

A propos⁸ gedrückt. Familie hab ich auch noch, und die soll nicht zu kurz kommen. Papa, Mama, Omchen, Geschwister: Danke fürs Großziehen, für die Finanzierung des Studiums, gutes Essen, CARE-Pakete, seelischen Ausgleich und ein ständig offenes Ohr für meine Probleme.

Fast am Schluss und das kann sie verkraften, weil sie sonst immer an erster Stelle kommt: Danke für die tolle Zeit Laura und besonders für deine Bemühungen in den letzten Wochen vor der Abgabe.

¹ *letzten*: Mittelhochdeutsch für 'sich verabschieden'. Die *Letzt* ist auch ein altes Wort für das letzte Abendmahl

² Wer hier noch Fehler findet darf sie behalten.

³ Der mir zum exzessiven Gebrauch von Fussnoten geraten hat.

⁴ Meinungsverschiedenheiten herrschen immer noch über die Verwendung von Absätzen im Text...

⁵ Und Stefan und Harald. Und die nette Putzfrau die mir immer die Tassen spült. Und natürlich auch Flo, super Daten!

⁶ Benni, Celina, Edda, Elisa, Lukas, Verena. Alphabetische Reihenfolge.

⁷ Laufmenschen, Schnapsmenschen, Bouldermenten, Klettermenten, Biermenten, Weinmenten, Spielmenten, Filmementen, Festivalmenten, Konzertmenten, Kochmenten...

⁸ Wie der Franzose sagt.